



Etude du couplage Adsorption - Photocatalyse au sein d'une même opération unitaire pour la dégradation de Composés Organiques Volatils

Emmanuel Gauthier

► To cite this version:

Emmanuel Gauthier. Etude du couplage Adsorption - Photocatalyse au sein d'une même opération unitaire pour la dégradation de Composés Organiques Volatils. Génie des procédés. Université de Grenoble, 2007. Français. NNT: . tel-00965283

HAL Id: tel-00965283

<https://theses.hal.science/tel-00965283>

Submitted on 24 Mar 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER – GRENOBLE I

THESE

Présentée par

Emmanuel GAUTHIER

Pour l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE J. FOURIER – GRENOBLE I

Spécialité : Génie des Procédés

ETUDE DU COUPLAGE ADSORPTION - PHOTOCATALYSE AU SEIN D'UNE MEME OPERATION UNITAIRE POUR LA DEGRADATION DE COMPOSES VOLATILS OLFRACTIFS

Soutenue publiquement le 6 décembre 2007

Composition du Jury

A. Bernis	Professeur, Université de SAVOIE (Président)
P. Le Cloirec	Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de RENNES (Rapporteur)
L. Perier-Camby	Professeur, Ecole des Mines de SAINT-ETIENNE (Rapporteur)
F. Delpech	Professeur, Université J. FOURIER, GRENOBLE I (Directeur de thèse)
J.C. Roux	Professeur, INP GRENOBLE
P.X. Thivel	Maître de conférences, Université J. FOURIER, GRENOBLE I

Membre invité

A. Gherrabti	Naturamole
P. Kaluzny	TERA Environnement
A. Paillier	ADEME

Thèse préparée au sein du

GRECA : Groupe de Recherche sur l'Environnement et la chimie Atmosphérique

LGP2 : Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers

Sommaire

Préambule.....	- 5 -
Résumé.....	- 7 -
Abstract	- 8 -
Nomenclature	- 9 -
Introduction générale	- 13 -
I. Synthèse bibliographique	- 17 -
I.1. Les COV et odeurs.....	- 17 -
I.1.1. Généralités	- 17 -
I.1.1.1. Définitions.....	- 17 -
I.1.1.2. Emissions	- 17 -
I.1.1.3. Effets des COV	- 18 -
I.1.2. Odeurs	- 19 -
I.1.2.1. Principe de l'olfaction	- 19 -
I.1.2.2. Intensité d'odeur.....	- 20 -
I.1.2.3. Seuil olfactif	- 21 -
I.1.2.4. Facteur de dilution et débit d'odeur	- 22 -
I.1.3. Métrologie des COV – odeurs.....	- 23 -
I.1.3.1. Prélèvement des COV	- 23 -
I.1.3.2. Analyses.....	- 27 -
I.2. Les traitements classiques.....	- 28 -
I.2.1. L'oxydation thermique et catalytique	- 29 -
I.2.1.1. Oxydation thermique	- 29 -
I.2.1.2. Oxydation catalytique	- 30 -
I.2.2. L'absorption.....	- 30 -
I.2.3. Les voies biologiques	- 30 -
I.3. L'adsorption.....	- 31 -
I.3.1. Rappel sur l'adsorption.....	- 31 -
I.3.2. Les équilibres d'adsorption.....	- 33 -
I.3.2.1. Classification	- 33 -
I.3.2.2. Les modèles d'isothermes	- 33 -
I.3.3. Adsorption dynamique	- 35 -
I.3.3.1. Présentation	- 35 -
I.3.3.2. Le transfert de matière externe	- 37 -
I.3.3.3. Le transfert de matière interne.....	- 38 -
I.3.3.4. Modèle de courbe de perçage.....	- 38 -
I.3.4. Mise en œuvre	- 41 -
I.3.4.1. Différentes configurations.....	- 41 -
I.3.4.2. Inconvénients	- 41 -
I.4. La photocatalyse	- 42 -
I.4.1. La photocatalyse hétérogène	- 42 -
I.4.1.1. Introduction	- 42 -
I.4.1.2. Le transfert de matière	- 43 -
I.4.1.3. Diffusion interne	- 45 -
I.4.1.4. Adsorption.....	- 45 -

I.4.1.5.	Activation et Réactions chimiques.....	- 46 -
I.4.1.6.	Désorption des produits.....	- 47 -
I.4.1.7.	Synthèse	- 47 -
I.4.2.	Principaux paramètres	- 48 -
I.4.2.1.	Le catalyseur.....	- 48 -
I.4.2.2.	L'irradiation UV	- 49 -
I.4.2.3.	Paramètres cinétiques.....	- 50 -
I.4.3.	Mise en œuvre du catalyseur et du réacteur	- 52 -
I.4.3.1.	Le catalyseur.....	- 52 -
I.4.3.2.	Le réacteur photocatalytique	- 53 -
I.5.	Couplage adsorption photocatalyse.....	- 54 -
I.5.1.	Etat de l'art	- 54 -
I.5.2.	Mise en œuvre	- 55 -
I.6.	Conclusion	- 56 -
II.	Contexte expérimental et industriel.....	- 57 -
II.1.	Techniques d'échantillonnage	- 57 -
II.1.1.	Prélèvement en air ambiant	- 57 -
II.1.2.	Prélèvement en sortie de procédé d'estérification	- 58 -
II.2.	Techniques analytiques.....	- 58 -
II.2.1.	Chromatographe en phase gazeuse.....	- 58 -
II.2.2.	Suivi de la concentration en COV Totaux.....	- 58 -
II.2.3.	Analyse par identification GC/MS	- 59 -
II.3.	Montage expérimental.....	- 60 -
II.3.1.	Génération du flux gazeux	- 61 -
II.3.1.1.	Circuit de préparation de l'effluent concentré.....	- 61 -
II.3.1.2.	Circuit de dilution d'air	- 62 -
II.3.1.3.	Concentration dans l'effluent	- 63 -
II.3.2.	Réacteurs	- 64 -
II.3.2.1.	Porte filtre.....	- 65 -
II.3.2.2.	Le photoréacteur.....	- 65 -
II.3.3.	Source lumineuse.....	- 68 -
II.3.4.	Les médias	- 70 -
II.3.4.1.	Les éléments constitutifs.....	- 70 -
II.3.4.2.	Les différents supports employés	- 71 -
II.3.4.3.	Perte de charge engendrée par les médias	- 75 -
II.4.	Contexte industriel	- 76 -
II.4.1.	Présentation de la société Naturamole.....	- 77 -
II.4.2.	Analyse de l'air intérieur.....	- 79 -
II.4.3.	Analyse de l'effluent en sortie de procédé	- 81 -
II.4.4.	Le choix des paramètres d'étude	- 84 -
II.4.4.1.	Les composés.....	- 84 -
II.4.4.2.	Paramètres d'étude.....	- 84 -
II.4.4.3.	Récapitulatif des expériences réalisées.....	- 86 -
III.	Etude de l'adsorption des composés sur les médias M TiO ₂ et M TiO ₂ - zéolite	- 91 -
III.1.	Courbes de perçage.....	- 91 -
III.1.1.	Adsorption de l'éthanol	- 91 -
III.1.1.1.	Influence de la concentration en éthanol et de l'humidité relative	- 91 -
III.1.1.2.	Influence de la vitesse d'écoulement de la phase gazeuse.....	- 95 -
III.1.1.3.	Modélisation des courbes de perçage de l'éthanol.....	- 97 -
III.1.2.	Adsorption de l'hexanoate d'éthyle	- 100 -

III.1.2.1.	Influence de la concentration en hexanoate d'éthyle et de l'humidité relative	- 100 -
III.1.2.2.	Modélisation des courbes de perçage de l'hexanoate d'éthyle	- 103 -
III.2.	Capacité d'adsorption	- 104 -
III.2.1.	Capacité d'adsorption de l'éthanol	- 104 -
III.2.1.1.	Influence de la concentration en éthanol et de l'humidité relative	- 104 -
III.2.1.2.	Influence de la vitesse d'écoulement	- 106 -
III.2.1.3.	Modélisation des capacités d'adsorption de l'éthanol	- 106 -
III.2.2.	Capacité d'adsorption de l'hexanoate d'éthyle	- 108 -
III.2.2.1.	Influence de la concentration en hexanoate d'éthyle et de l'humidité relative	- 108 -
III.2.2.2.	Modélisation de la capacité d'adsorption de l'hexanoate d'éthyle	- 109 -
III.3.	Conclusions	- 111 -
IV.	Etude de la photocatalyse sur TiO_2	- 113 -
IV.1.	Présentation des résultats	- 113 -
IV.2.	Influence du sens écoulement – irradiation	- 116 -
IV.3.	Influence de la vitesse de passage	- 117 -
IV.4.	Vitesses de dégradation sur les médias M TiO_2 et M TiO_2 - zéolite	- 118 -
IV.4.1.	Influence de l'humidité	- 125 -
IV.4.2.	Modélisation des vitesses de dégradation	- 126 -
IV.4.2.1.	Cas de l'éthanol	- 126 -
IV.4.2.2.	Cas de l'hexanoate d'éthyle	- 130 -
IV.5.	Mécanismes réactionnels	- 131 -
IV.5.1.	Identification et quantification des sous produits	- 132 -
IV.5.1.1.	Cas de l'éthanol	- 132 -
IV.5.1.2.	Cas de l'hexanoate d'éthyle	- 134 -
IV.6.	Photodégradation d'un mélange de deux composés	- 137 -
IV.6.1.	Ethanol – Acétaldéhyde	- 137 -
IV.6.2.	Ethanol – Hexanoate d'éthyle	- 138 -
IV.7.	Conclusions	- 140 -
V.	Association photocatalyse et adsorption	- 141 -
V.1.	Adsorption sur charbon actif (CA)	- 141 -
V.1.1.	Adsorption de l'éthanol	- 141 -
V.1.2.	Adsorption de l'hexanoate d'éthyle	- 143 -
V.1.3.	Conclusions	- 146 -
V.2.	Photocatalyse	- 146 -
V.2.1.	Présentation	- 147 -
V.2.2.	Photocatalyse après l'étape d'adsorption	- 148 -
V.2.3.	Adsorption sous irradiation UV	- 151 -
V.2.3.1.	Présentation des résultats	- 151 -
V.2.3.2.	Modélisation de l'adsorption sous irradiation	- 152 -
V.3.	Synthèse	- 155 -
V.3.1.	Utilisation d'un média M CA – TiO_2	- 156 -
V.3.2.	Utilisation du média M TiO_2 – zéolite	- 156 -
V.4.	Conclusions	- 156 -
	Conclusions générales et perspectives	- 159 -
	Bibliographie	- 163 -
	Annexe 1 : Plan du photoréacteur	- 173 -

Annexe 2 : Plan d'expériences.....	- 174 -
Annexe 3 : Fiche sécurité de l'hexanoate d'éthyle.....	- 175 -
Annexe 4 : Fiche sécurité de l'éthanol.....	- 177 -
Annexe 5 : Risques liés à l'utilisation de lampes à rayonnement ultraviolet.....	- 182 -

Préambule

Je remercie vivement l'ADEME, TERA Environnement et Naturamole d'avoir financé mon travail de thèse.

Je remercie Messieurs Patrick BAUSSAND, Directeur du Groupe de Recherche sur l'Environnement et la Chimie Atmosphérique, et Naceur BELGACEM, Directeur du Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers, de m'avoir accueilli aussi chaleureusement au sein de leurs laboratoires.

Au cours de ces trois années, j'ai eu la chance d'être encadré par Madame Françoise DELPECH et Monsieur Pierre-Xavier THIVEL, respectivement Professeur et Maître de conférences de l'Université Joseph FOURIER, et Monsieur Jean-Claude ROUX, Professeur de l'Institut National Polytechnique de Grenoble.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Madame Françoise DELPECH pour sa disponibilité, sa gentillesse qui ont rendu ces années aussi enrichissantes que plaisantes.

J'adresse ma plus vive reconnaissance à Monsieur Pierre-Xavier THIVEL pour la qualité de son encadrement scientifique. J'ai tout particulièrement apprécié son enthousiasme et sa curiosité scientifique pas toujours facile à satisfaire.

Je remercie également Monsieur Jean-Claude ROUX pour sa rigueur scientifique et ses encouragements tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier tous les membres du jury. J'ai beaucoup appris de leurs commentaires et questions.

Je tiens à remercier Monsieur Alain BERNIS, Professeur de l'Université de Savoie, d'avoir présidé le jury.

Je remercie Messieurs Pierre Le CLOIREC, Professeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, et Laurent PERIER CAMBY, Professeur de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, d'avoir fait l'honneur d'être rapporteur de cette thèse.

Merci à Madame Anne PAILLIER, ma correspondante ADEME.

J'exprime aussi toute ma gratitude à Messieurs Pascal KALUZNY, TERA Environnement, et Abdelkrim GHERRABTI, Naturamole, qui ont suivi et se sont intéressés à mon travail de façon régulière et constructive pendant ces trois années.

Je remercie aussi Mesdames Véronique JACOB, Maître de conférences de l'Université Joseph FOURIER, et Laurence PEPIN, TERA Environnement, qui m'ont beaucoup apporté sur le plan des techniques analytiques.

Merci à Monsieur Joseph DUSSAUD, Ahlstrom, pour sa collaboration.

Je remercie aussi tout le personnel de l'IUT pour leur sympathie.

Merci à mes collègues : Cécile, Enrique, Aurélie, Pierre-Alexandre, Solenn, Julien qui sont devenus un peu plus que cela. Mention spéciale à Julien pour avoir partagé ce bureau pendant ces trois années et d'avoir rendu ce quotidien aussi sympathique.

Merci à tous.

Une pensée toute particulière pour mes amis, mes parents et mon fils qui m'ont soutenu et encouragé. Je les remercie de tout cœur.

Devise Shadok

« Il n'y a pas de solution

C'est qu'il n'y a pas de problème »

Résumé

Les travaux présentés s'inscrivent dans le cadre d'une thèse Ademe cofinancée par deux entreprises : Tera Environnement et Naturamole. L'objectif du travail est de proposer une solution efficace basée sur les procédés photocatalytiques pour réaliser la dégradation de composés odorants, l'éthanol et l'hexanoate d'éthyle, issus de rejets gazeux industriels. Un réacteur a été conçu pour traiter en régime dynamique les polluants gazeux traversant un média filtrant, support de dioxyde de titane et éventuellement associé à un adsorbant (zéolite ou charbon actif).

Des campagnes de mesures sur site industriel ont permis de déterminer les conditions industrielles (concentration et humidité) et de les adapter en vue de l'étude en laboratoire.

L'adsorption dynamique des médias constitués de TiO_2 et de TiO_2 et zéolite précise le faible apport de la zéolite. Une meilleure adsorption de l'ester par rapport à l'alcool est aussi observée. La modélisation des courbes de perçage laisse supposer une adsorption limitée par le transfert de matière externe.

La photocatalyse de l'éthanol suit une cinétique de type Langmuir–Hinshelwood. Des plans d'expériences sont employés pour décrire les vitesses de dégradation de l'ester. Un effet inhibiteur de l'eau est observé dans le cas de la dégradation de l'alcool alors que, pour l'ester, il existe un optimum en eau.

Les courbes de perçage pour les médias constitués de TiO_2 et de charbon actif indiquent deux types de limitations différents pour les composés. La dégradation des polluants avec ces médias montre l'absence de synergie entre l'adsorption sur charbon actif et la photocatalyse sur TiO_2 confirmée par une modélisation des deux étapes en série.

Abstract

This study corresponds to a PhD thesis with financial funds of Ademe and both firms: TERA Environnement and Naturamole. The aim is to propose a solution to treat olfactory compounds generated with industrial gas waste, in particular Ethanol and Ethyl hexanoate, with photocatalytic processes. A reactor is developed to treat pollutants crossing through a photocatalytic media, support of catalyst (TiO_2) or catalyst and adsorbent (zeolite or activated carbon) in continuous flow.

Range of pollutants concentration and moisture used in laboratory conditions are determined in accordance with numerous industrial measures.

The dynamic adsorption of media with TiO_2 and TiO_2 and zeolite shows the poor contribution of zeolite with ethanol and ethyl hexanoate. Ester adsorption is better on TiO_2 than that of ethanol. Yoon and Nelson model let suppose that the limitation step for adsorption is the external mass transfer.

Photocatalytic degradation rate of ethanol follows a Langmuir – Hinshelwood kinetic. Design of experiment describes degradation rate of ester. The moisture inhibits the degradation rate of ethanol but with ester, an optimum in water concentration is observed.

The best adsorption yields are obtained with media with TiO_2 and activated carbon. Yoon and Nelson model points out different limitation steps for ethyl hexanoate and ethanol. With the studied running conditions, photocatalyst media does not seem to lead to a synergy between adsorption on activated carbon and photocatalysis on TiO_2 . The adsorption under UV light model seems to confirm that adsorption and photocatalysis are two different steps that occur in series.

Nomenclature

Abréviation

Ac	Acétaldéhyde
ADEME	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
CA	Charbon actif
CITEPA	Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique
Co	Cobalt
COV	Composés Organiques Volatils
COVNM	Composés Organiques Volatils Non Méthaniques
Cr	Chrome
EH	Hexanoate d'éthyle
EtOH	Ethanol
e ⁻	Electron
FIC	Flow Indicator Controller
FID	Détecteur à ionisation de flamme
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HS DM	Modèle de diffusion de surface homogène
h ⁺	Lacune électronique
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
LDF	Linear Driving Force
MS	Spectromètre de masse
Ni	Nickel
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
PID	Détecteur à photo ionisation
Pd	Palladium
Pt	Platine
VLE	Valeur Limite d'Exposition
VME	Valeur Moyenne d'Exposition
HEPA	High Efficiency Particulate Air
GC	Chromatographe phase gaz
SASS	Smart Automatic Sampling System
UV	Ultraviolet
RCPA	Réacteur Continu Parfaitement Agité
RP	Réacteur Piston

Lettres latines

a	Surface spécifique par unité de masse	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
b	Constante d'équilibre	$\text{m}^3.\text{mg}^{-1}$
c	Vitesse de la lumière	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
C	Concentration dans l'effluent gazeux	$\text{mg}.\text{m}^{-3}$
C_{cuve}	Concentration au sein de la cuve	$\text{mg}.\text{m}^{-3}$
C_{eau}	Concentration en eau	$\text{mg}.\text{m}^{-3}$
C_{ext}	Concentration à la surface de la particule	$\text{mg}.\text{m}^{-3}$
C_{iso}	Concentration équivalent Isobutylène	$\text{mg}.\text{m}^{-3}$
C_0	Concentration en entrée de réacteur	$\text{mg}.\text{m}^{-3}$
d_p	Diamètre de la particule	m
D	Coefficient de dispersion axiale	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_{eff}	Coefficient de diffusion effective	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_m	Coefficient de diffusion	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
E_G	Energie de la bande interdite	$\text{J}.\text{mol}^{-1}$
F	Fonction de Danckwerts	
h	Constante de Planck	J.s
H	Humidité absolue	$\text{mg}.\text{m}^{-3}$
HR	Humidité relative	%
I	Intensité	A
J	Densité de flux	$\text{mg}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-2}$
k	Constante de réaction	$\text{mg}.\text{g}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_a	Constante de vitesse d'adsorption	$\text{m}^3.\text{g}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_d	Constante de vitesse de désorption	$\text{mg}.\text{g}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_f	Coefficient de transfert externe	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
k_{LDF}	Coefficient cinétique	
k'	Constante de vitesse	s^{-1}
K	paramètre de Freundlich	
K_{ads}	Constante d'équilibre d'adsorption	$\text{m}^3.\text{mg}^{-1}$
m_{ads}	Masse d'adsorbant	g
m_{TiO_2}	Masse de TiO_2	g
M	Masse molaire	$\text{g}.\text{mol}^{-1}$
n	paramètre de Freundlich	
N	Nombre d'Avogadro	mol^{-1}
N_0	Capacité d'adsorption dynamique	$\text{mg}.\text{L}^{-1}$
p	Pression partielle	Pa

P_{atm}	Pression atmosphérique	Pa
P_{max}	Pression maximale de la cuve	Pa
q	Capacité d'adsorption	$mg.g^{-1}$
q_{max}	Capacité maximale d'adsorption en dynamique	$mg.g^{-1}$
q_s	Capacité maximale d'adsorption	$mg.g^{-1}$
Q	Débit volumique	$m^3.s^{-1}$
Q_1	Débit issu de la cuve	$m^3.s^{-1}$
Q_2	Débit de dilution	$m^3.s^{-1}$
r	Vitesse de dégradation	$mg.m^{-2}.s^{-1}$
r_v	Vitesse de réaction apparente	$mg.m^{-3}.s^{-1}$
r_w	Vitesse de dégradation	$mg.g^{-1}.s^{-1}$
Re	Nombre de Reynolds	
S	Surface du réacteur	m^2
S_{cat}	Surface de catalyseur	m^2
Sc	Nombre de Schmidt	
Sh	Nombre de Sherwood	
t	Temps	s
t_p	Temps de perçage	s
$t_{p\ 50}$	Temps de perçage expérimental à 50%	s
t_s	Temps de séjour	s
T	Température	°C
u	Vitesse du fluide	$m.s^{-1}$
U_0	Vitesse en fût vide	$m.s^{-1}$
V_{cat}	Volume de catalyseur	m^3
V_{cuve}	Volume de la cuve	m^3
V_{liq}	Volume de liquide	m^3
V_m	Volume molaire	$L.mol^{-1}$
X	Taux de conversion	
z	Epaisseur du lit	m
z_0	Epaisseur critique	m
Z	Hauteur de garnissage	m

Lettres grecques

α	Coefficient de persistance	
ε	Porosité	
Φ	Flux photonique	
λ	Longueur d'onde	m
φ	Module de Weisz	
η	Viscosité dynamique du fluide	Pa.s
Θ	Taux de recouvrement	
ρ	Masse volumique du fluide	kg.m ⁻³
ρ_{liq}	Masse volumique du liquide	kg.m ⁻³
$\rho_{\text{média}}$	Masse volumique du média	kg.m ⁻³
τ_{50}	Temps pour un perçage à 50%	s

Introduction générale

Aujourd'hui, la pollution atmosphérique est devenue une préoccupation majeure en matière d'environnement. Les activités humaines ont entraîné une contamination de l'atmosphère de plus en plus importante notamment par le rejet d'une grande variété de Composés Organiques Volatils (COV). Certains de ces composés sont odorants et constituent une des gênes les plus mal perçues par le public. En effet, les nuisances olfactives représentent le deuxième motif de plaintes, après le bruit, des particuliers contre l'industrie [Paillier, 2005].

Cette sensation de nuisance peut aussi être associée à la notion de toxicité par le voisinage des installations. Cependant ce rapprochement est généralement sans fondement puisque les odeurs peuvent être ressenties à des niveaux de concentrations bien inférieurs aux seuils de toxicité des composés. Cette gêne olfactive peut générer un impact psychologique négatif si elle est jugée excessive par les riverains. C'est pourquoi le traitement des odeurs représente un enjeu non négligeable pour le confort du voisinage et l'image de marque de l'entreprise.

La société Naturamole produit des molécules aromatiques naturelles, essentiellement des esters par bioconversion, destinées aux industries agroalimentaires et cosmétiques. Cependant ce procédé génère des rejets odorants fruités dus aux esters produits. Soucieuse de son voisinage, cette société souhaite mettre en place un procédé de traitement adapté à ces effluents odorants relativement peu concentrés.

Actuellement, les principales voies de traitement de l'air sont basées sur des méthodes physiques de transfert de matière (absorption, adsorption, condensation). L'adsorption des Composés Organiques Volatils, par exemple, permet de transférer les polluants de l'air sur un milieu solide poreux type charbon actif ou zéolite à des températures ambiantes sans détruire les molécules. Lorsque l'adsorbant atteint sa limite de saturation, il doit être régénéré ou remplacé. Dans le cas de la régénération, les COV sont désorbés au moyen de gaz inerte ou à la vapeur d'eau. Cette technique de transfert génère un déchet industriel solide ou gazeux lorsque l'adsorbant est régénéré.

Il existe également des techniques de destruction des COV. L'incinération oxyde et convertit les Composés Organiques Volatils en CO_2 et H_2O à haute température (600 – 1000 °C) ou à des températures plus faibles (300 – 600 °C) si l'incinération est effectuée en présence de catalyseur. Cette technique d'oxydation requiert des concentrations en COV importantes pour être économiquement viable. Une technique émergente de destruction des COV est la photocatalyse. Il s'agit d'une catalyse hétérogène qui s'effectue à température ambiante et

où le catalyseur, du dioxyde de titane (TiO_2) par exemple, est activé par une radiation lumineuse. Elle permet, dans les conditions optimales, la minéralisation des composés en CO_2 et H_2O pour les composés organiques oxygénés à des débits et des concentrations généralement peu importants.

Un couplage des techniques de transfert de matière, l'adsorption, et de destruction des COV, la photocatalyse sur TiO_2 , semble une voie intéressante d'optimisation de ces deux opérations afin obtenir un procédé capable de traiter des volumes et des concentrations non négligeables sans entretien particulier.

C'est dans ce contexte que cette thèse a été élaborée et financée par ces partenaires : l'ADEME, TERA Environnement et Naturamole et en collaboration avec le GRECA (Groupe de Recherche sur l'Environnement et la Chimie Atmosphérique) et le LGP2 (Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers). L'objet de la thèse porte sur l'étude d'un procédé associant l'adsorption et la photocatalyse pour le traitement de rejets odorants industriels. Afin d'obtenir des éléments de dimensionnement pour ce procédé de traitement, il est nécessaire de connaître d'une part, les caractéristiques de l'effluent à épurer en terme de nature et de concentration des polluants et d'autre part, les phénomènes intervenant lors des étapes d'adsorption et de photodégradation.

Le premier chapitre de ce manuscrit porte sur une synthèse des connaissances sur la problématique des COV et plus particulièrement des odeurs, leur métrologie et leur traitement. L'adsorption et la photocatalyse seront présentées de manière générale ainsi que leur mise en œuvre.

Le deuxième chapitre est consacré aux matériels employés lors des essais réalisés notamment le réacteur de laboratoire et le parc analytique nécessaire à la caractérisation des effluents de Naturamole. Cette étape a permis de fixer les conditions d'étude pour les expériences menées au laboratoire comme le choix des composés à étudier, leur concentration ainsi que l'humidité relative de l'effluent gazeux.

Le troisième chapitre regroupe les résultats obtenus lors de l'étude de l'adsorption sur un média fibreux constitué de TiO_2 et un média de TiO_2 associé à de la zéolite dans une configuration très liée entre le catalyseur et l'adsorbant.

Le quatrième chapitre, quant à lui, met en évidence l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique de dégradation des composés odorants choisis sur les médias constitués de TiO_2 avec ou sans zéolite ainsi que les mécanismes de dégradation.

Enfin, le dernier chapitre porte sur l'emploi en adsorption et photocatalyse d'un média contenant du TiO_2 et une quantité importante de charbon actif. Cependant contrairement au média constitué de TiO_2 et de zéolite, la séparation entre le catalyseur et le charbon actif est assurée par une couche de fibres.

La conclusion générale synthétisera les principaux résultats obtenus au cours de ce projet puis ouvrira sur des perspectives envisageables après cette étude.

I. Synthèse bibliographique

I.1. Les COV et odeurs

L'odorat reste le sens dont le principe nous est le moins bien connu. Il existe encore de nombreux sujets de recherche concernant les mécanismes de perception des odeurs et leur modélisation. Les paragraphes suivants ont pour but d'apporter quelques éclaircissements sur le principe de l'olfaction, la caractérisation et la mesure des odeurs qui représentent, pour une grande part, un sous-ensemble de la famille des Composés Organiques Volatils.

I.1.1. Généralités

I.1.1.1. Définitions

Les Composés Organiques Volatils (COV) constituent une famille de composés très diversifiés. Une définition des COV est donnée par l'arrêté ministériel du 1^{er} mars 1993, relatif aux installations classées pour la protection de l'environnement : « est considéré comme COV, tout composé qui, à l'exclusion du méthane, contient du carbone et de l'hydrogène, lequel peut être substitué par d'autres atomes comme les halogènes, l'oxygène, le soufre, l'azote ou le phosphore, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates ». En outre, dans des conditions normales de température et de pression, ce composé doit se trouver à l'état de gaz ou de vapeur. La directive européenne 1999/13/CE complète cette définition en indiquant que l'on peut considérer comme COV tout produit ayant une pression de vapeur saturante supérieure à 10 Pa dans des conditions standards de température et de pression totale (soit 20 °C et 1 atm).

I.1.1.2. Emissions

Les COV peuvent être d'origine anthropique, biogénique, mixte, ou encore résulter d'une activité photochimique. Les sources naturelles de COV représentent globalement 90% des rejets non méthaniques (COVNM) à l'échelle planétaire. Cependant, dans les régions industrialisées, en raison de la part importante des émissions anthropiques, ces sources deviennent minoritaires. Aujourd'hui, elles représentent en France seulement 16 % des émissions totales [ADEME, 2007].

Les sources d'émissions anthropiques peuvent être classées de différentes manières : par familles de produits, par types de COV, ou encore suivant leur provenance des branches agricoles, domestiques ou industrielles. Sur le plan national, les émissions de COV, tous secteurs confondus (industrie, transport, agriculture...), sont estimées à 1367 kt en 2004 [CITEPA, 2006]. Les COV émis par les véhicules (hydrocarbures, aldéhydes, cétones...) ont

été considérablement réduits dans la dernière décennie ; bien qu'ils demeurent une source importante de COV, ce sont maintenant les secteurs industriel et résidentiel/tertiaire qui sont à l'origine de plus de la moitié des émissions comme le montre la Figure I.1.

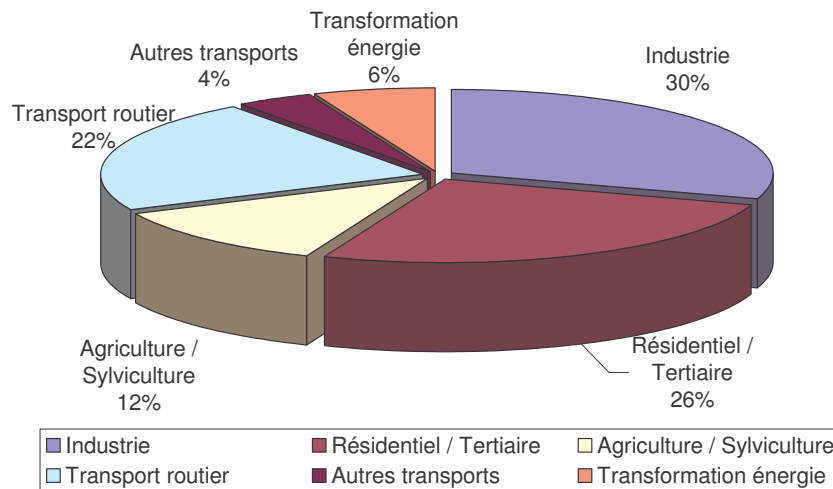


Figure I.1 : Répartition des émissions de COV non méthanique par secteur en France Métropolitaine [CITEPA, 2006]

I.1.1.3. Effets des COV

Les COV ont un impact direct et important chez l'homme. Bien que leur impact soit variable selon le composé, sa concentration, la durée d'exposition ou encore la sensibilité du sujet, un grand nombre de COV présente une toxicité élevée. Ils peuvent notamment être responsables d'irritations, de maux de tête, de troubles cardiaques, de troubles digestifs ou encore de troubles du système nerveux. Ils peuvent en outre avoir une action cancérigène ou mutagène [Le Cloirec, 1998].

En réponse à ces risques potentiels, des normes concernant la qualité de l'air et des valeurs seuils ont été définies pour un certain nombre de COV. Pour la qualité de l'air atmosphérique, seul le benzène est réglementé à $8 \mu\text{g.m}^{-3}$ en 2007. Les ambiances de travail sont soumises à des valeurs limites d'exposition professionnelle, dont quelques exemples présentés Tableau I.1, établies par le ministère chargé du travail et la Caisse Nationale d'Assurance Maladie des Travailleurs Salariés en collaborations avec l'INRS. Ces valeurs sont de deux types :

- ☞ les Valeurs Limites d'Exposition (VLE) à court terme, qui constituent des valeurs maximales acceptables sur une durée de 15 minutes,
- ☞ les Valeurs Moyennes d'Exposition (VME) estimées sur une base d'une durée de travail journalière de 8 heures.

Tableau I.1 : Valeurs limites d'exposition à certains composés (données INRS)

Composé	VME (mg.m ⁻³)	VLE (mg.m ⁻³)
Acide acétique	-	25
Méthanol	260	1300
Ethanol	1900	9500
Acétate de méthyle	610	760
Formaldéhyde	0,7	1,5
Acétaldéhyde	180	-
Acétone	1800	-

Cependant, la connaissance encore limitée des mécanismes pathologiques et le faible recul par rapport aux observations empêchent de définir avec exactitude des seuils limites d'exposition.

En outre, certains COV ont une odeur agréable ou désagréable, et sont responsables d'une pollution olfactive. Il n'existe pas de relation entre odeur et toxicité. En effet, certains composés sont inodores mais très toxiques comme le monoxyde de carbone et d'autres au contraire sentent très fortement mais leur nuisance sur la santé n'a pas été prouvée comme pour l'acide valérique. Certains peuvent avoir les deux caractéristiques mais d'une façon générale, ils sont détectés avant d'avoir un effet toxique comme l'acétone ou l'éthanol.

I.1.2. Odeurs

Le système olfactif humain est un système sensoriel complexe, faisant intervenir un grand nombre de récepteurs, muqueuses... L'odeur est la résultante de l'interaction entre une molécule odorante et une muqueuse olfactive, le message alors généré est ensuite transmis au cerveau par l'intermédiaire du système nerveux. Les aspects physiologiques ne seront pas développés ici, mais pour une description plus détaillée, le lecteur pourra consulter l'ouvrage « Odeurs et désodorisation dans l'Environnement » de [Martin et Laffort, 1991].

I.1.2.1. Principe de l'olfaction

Une odeur est une sensation résultant de la stimulation du système olfactif par des substances chimiques. Leur présence dans l'environnement génère une perception odorante qui peut être agréable ou désagréable. Cette perception diffère d'un individu à l'autre d'un point de vue physiologique et psychologique.

Ces substances sont généralement des composés organiques volatils de faibles poids moléculaires (< 300 g.mol⁻¹). La majorité de ces molécules appartient aux familles chimiques suivantes : soufrés, azotés, aldéhydes et acides gras volatils. Il est nécessaire d'ajouter à

ces COV : l'ammoniac et l'hydrogène sulfuré. La difficulté de « l'étude olfactive » réside dans le fait qu'une odeur peut être constituée d'une multitude de composés. Par exemple, l'essence de rose est un mélange contenant près de 400 substances chimiques différentes [Rognon et Pourtier, 2000]. Chaque composé peut avoir une odeur agréable, neutre ou désagréable. Ce mélange de molécules entraîne des synergies ou inhibitions de l'olfaction [Martin et Laffort, 1991]. En effet, en associant deux molécules odorantes, le mélange peut être plus odorant ou moins odorant qu'une seule des molécules.

Lorsqu'un sujet est soumis à une stimulation odorante, il peut arriver qu'il en ressente une gêne plus ou moins grande. Cette gêne est entièrement subjective et ne peut, en conséquence, être évaluée qu'à l'aide des déclarations du sujet lui-même. On parle alors de nuisance. Cette propriété de provoquer une gêne est dite « hédonique » et doit être distinguée de l'intensité odorante proprement dite.

I.1.2.2. Intensité d'odeur

La concentration d'un produit ne donne aucune information sur son pouvoir odorant. C'est pourquoi, une intensité d'odeur est définie. La loi de puissance selon Stevens permet de corréler cette intensité avec la concentration du composé. Cette courbe de Stevens exprime le logarithme de l'intensité d'odeur en fonction du logarithme de la concentration du composé odorant (Figure I.2).

Lorsque la concentration de l'odorant dans le gaz étudié est inférieure au seuil de détection, l'intensité d'odeur I est nulle puisque l'odeur n'est pas détectée. Dès que la concentration est supérieure au seuil de détection, l'augmentation de la quantité en composé olfactif s'accompagne d'une augmentation de l'intensité d'odeur. Cette croissance est linéaire en échelle logarithmique avec une pente α qui correspond au coefficient de persistance. Ensuite, la réponse olfactive atteint une valeur maximale. Au-delà d'une certaine concentration, le système olfactif est saturé et l'intensité d'odeur ne croît plus.

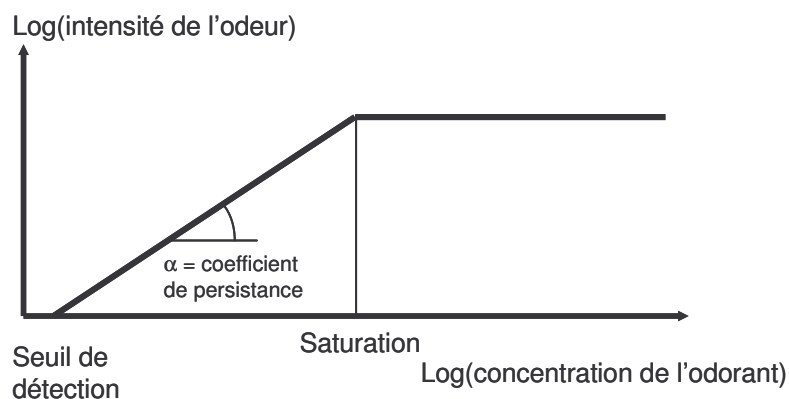


Figure I.2 : Loi de puissance de Stevens

I.1.2.3. Seuil olfactif

Pour chaque corps pur ou mélange odorant, un seuil de détection olfactif ou seuil de perception peut être déterminé. Il s'agit de la concentration pour laquelle 50% de la population détecte l'odeur. Le seuil de détection est différent du seuil d'identification ou de reconnaissance. En effet, ce dernier est défini comme la concentration à laquelle il est possible de reconnaître la présence et la nature de l'odeur.

Des bases de données pour ces seuils existent [Devos et al., 1990]. Etant donné que les valeurs de seuils obtenues pour les mêmes substances odorantes varient dans de larges proportions selon les auteurs, il convient de considérer les données publiées avec précaution. Ces variations sont principalement dues aux différences [Martin et Laffort, 1991] :

- ↪ de pureté des substances odorantes étudiées ;

- ↪ des méthodes de dilution ;

Certains auteurs utilisent des solutions liquides dans des solvants inodores, tandis que d'autres diluent les veines odorantes gazeuses dans l'air à l'aide olfactomètres dynamiques.

- ↪ des techniques de présentation ;

Lorsque les échantillons sont flairés dans des bouteilles, de larges ouvertures doivent être prévues afin d'éviter les dilutions supplémentaires par inhalation de l'air extérieur. Les olfactomètres doivent avoir un débit de présentation d'au moins 20 L.min⁻¹ de manière à délivrer suffisamment d'air odorisé et éviter les dilutions supplémentaires. De nombreux olfactomètres ne semblent pas satisfaire cette exigence.

- ↪ des groupes de sujets ;

Les différences interindividuelles de sensibilité olfactive sont importantes. De ce fait, des groupes restreints de sujet peuvent différer dans leur valeur de seuil moyen. Il est recommandé de former des groupes d'au moins 24 sujets pour obtenir un seuil suffisamment représentatif de la population.

- ↪ de motivation des sujets.

Certains auteurs rétribuent les sujets sans tenir compte des résultats fournis, tandis que d'autres modulent les récompenses supplémentaires en fonction des réponses.

Certaines de ces bases intègrent des coefficients de pondération aux valeurs trouvées par les différents auteurs pour prendre en compte ces aspects de variation et standardiser les

valeurs de seuil [Devos et al, 1990]. Quelques valeurs de seuils sont présentées dans le Tableau I.2.

Tableau I.2 : Seuils olfactifs de quelques composés [Devos et al, 1990]

Composé	Formule brute	Seuil olfactif (ppm)
Acétone	C_3H_6O	14,5
Acide acétique	$C_2H_4O_2$	0,14
Acide valérique	$C_5H_{10}O_2$	0,005
Acide hexanoïque	$C_6H_{12}O_2$	0,013
Méthanol	CH_4O	141
Ethanol	C_2H_6O	49
Hexanol	$C_6H_{14}O$	0,044
Acétate de méthyle	$C_3H_6O_2$	6,16
Butyrate d'éthyle	$C_6H_{12}O_2$	0,023
Hexanoate d'éthyle	$C_8H_{16}O_2$	0,002

La concentration des composés odorants dans l'air est généralement exprimée en partie par million (ppm) ou en $mg.m^{-3}$. La conversion de la concentration en ppm (C_{ppm}) en une concentration en $mg.m^{-3}$ ($C_{mg.m^{-3}}$) est réalisée de la manière suivante : $C_{mg.m^{-3}} = C_{ppm} \times K$

$$\text{avec } K = \frac{M \times P \times T_0}{V_0 \times P_0 \times T}$$

où : M la masse molaire du composé ($g.mol^{-1}$), P la pression (Pa) avec $P_0 = 1,013.10^5$ Pa, T la température (K) avec $T_0 = 273,15$ K et V_0 le volume molaire ($= 22,4$ L. mol^{-1})

I.1.2.4. Facteur de dilution et débit d'odeur

Pour les émissions d'odeur, l'arrêté du 2 février 1998 définit un débit d'odeur. Il correspond au produit du débit d'air rejeté (en $m^3.h^{-1}$) par le facteur de dilution à appliquer pour atteindre le seuil de détection. Dans la norme NFEN 13725, une unité d'odeur est introduite pour exprimer le facteur de dilution en $uoE.m^{-3}$ (unité d'odeur européenne par m^3). Lorsque la concentration dans l'effluent du composé odorant est égale au seuil de détection, la concentration d'odeur est par définition de 1 $uoE.m^{-3}$. Le débit d'odeur s'exprime alors en $uoE.h^{-1}$.

I.1.3. Métrologie des COV – odeurs

Nous nous intéressons ici à la détermination et à l'échantillonnage des odeurs qui correspondent aux techniques employées pour l'analyse des COV. L'analyse des odeurs s'effectue de deux manières complémentaires : l'olfactométrie et la mesure physico-chimique.

I.1.3.1. Prélèvement des COV

La qualité de l'analyse est en très grande partie fonction de l'échantillonnage. Celui-ci doit être représentatif de l'atmosphère étudiée. Il existe deux types d'échantillonnage : sans et avec concentration.

I.1.3.1.1. Sans concentration

Pour les prélèvements sans préconcentration, il existe différents types de conteneurs comme des ampoules en verre, des sacs en film, des conteneurs métalliques. Cela permet de disposer d'une réserve d'atmosphère pour les analyses en laboratoire.

- ☞ Les sacs (conteneurs de 0,25 à 30 L) sont généralement en Téflon, Tedlar (matériaux fluorés) ou en polyéthylène, PVC..., matériaux qui permettent d'offrir légèreté, résistance et inertie chimique.
- ☞ Le volume des ampoules est généralement compris entre 0,05 et 2 L limitant leur domaine d'application. Etant en verre, elles restent fragiles.
- ☞ Les canisters (conteneurs en acier inoxydable) sont répandus aux Etats-Unis. Ils diffèrent par leur forme et leur taille (0,85 à 15 L). L'air peut être comprimé, ce qui permet d'échantillonner un grand volume. Cependant ils sont encombrants et lourds. Le traitement de surface intérieure et la vanne de fermeture, qui garantissent la qualité de l'échantillonnage, en font des instruments encore onéreux.

Les échantillons peuvent être conservés de quelques heures à quelques semaines en fonction de la stabilité des composés piégés (à température inférieure à 5°C, à l'abri de la lumière...). Mais le problème de l'adsorption des composés prélevés sur les parois se pose. Ce phénomène est d'autant plus important que le rapport volume d'air sur surface est faible.

L'injection directe de l'échantillon dans l'appareil d'analyse nécessite des concentrations en analyte supérieures au seuil de détection de l'appareil.

Les prélèvements sans concentration peuvent être utilisés pour l'olfactométrie si elle n'a pas lieu sur le terrain ainsi que pour les analyses physico-chimiques.

*I.1.3.1.2.**Avec concentration*

Les prélèvements avec concentration sont utilisés pour l'analyse physico-chimique. Les composés constituant une odeur sont souvent à l'état de traces. Pour surmonter le problème de limite de détection des appareils analytiques, l'étape de préconcentration est nécessaire. La concentration de l'échantillon peut se faire par condensation (cryogénie), par transfert gaz-liquide (absorption) ou transfert gaz-solide (adsorption).

1. La cryogénie

La cryogénie consiste à condenser les composés présents dans l'atmosphère. L'échantillon gazeux est aspiré dans un tube de dimension variable (tube linéaire, tube en U) refroidi par des liquides cryogéniques (azote, dioxyde de carbone, argon). Cette technique a un inconvénient : la condensation voire la solidification de l'eau. Ainsi les composés polaires et les composés hydrosolubles se retrouvent piégés dans la phase aqueuse et deviennent difficiles à extraire. Une étape de séchage peut être envisagée mais les pièges à humidité ne sont pas sélectifs. Une autre contrainte est la difficulté de mise en œuvre sur le terrain liée au matériel adapté (piégeage et conservation).

2. L'absorption

L'absorption consiste à solubiliser les composés présents de la phase gazeuse dans un solvant liquide approprié. Le barbotage permet le transfert gaz-liquide. Cette méthode manque de spécificité mais peut permettre une sélectivité par famille de composés. Généralement, les volumes des solutions absorbantes varient entre 5 et 250 mL, et le débit de prélèvement est d'environ 100 L.h⁻¹. L'augmentation du débit de prélèvement peut entraîner une perte d'efficacité de piégeage par deux processus :

- ☞ Le temps de contact entre la phase gaz et la solution absorbante. Il doit être suffisant pour permettre le transfert gaz liquide.
- ☞ L'évaporation de la solution absorbante. A fort débit, la solution s'évapore et entraîne une modification du volume dans le flacon et par conséquent une imprécision sur la mesure.

L'absorption est considérée comme une technique de concentration. Cependant, il faut noter que seule une fraction de la solution est analysée.

3. L'adsorption

L'adsorption est la fixation des molécules gazeuses sur un support solide. Cette fixation est plus ou moins réversible. Les liaisons mises en jeu dépendent du soluté et de l'adsorbant.

Trois techniques sont utilisées : la SPME, le prélèvement sur cartouche d'adsorbant et sur DNPH.

Microextraction en phase solide [Martos et Pawliszyn, 1997a] [Martos et al., 1997b]

La microextraction en phase solide (SPME) permet la fixation de molécules sur une fibre de silice fondue recouverte par une phase stationnaire polymérique appropriée. La configuration de ce système d'échantillonnage permet de réaliser la désorption thermique directement dans l'injecteur d'un chromatographe en phase gazeuse. Pour que cette méthode soit quantitative, il est nécessaire que les équilibres de répartition des composés à analyser entre la phase gazeuse et la fibre soient atteints.

Cartouche d'adsorbant

Une autre technique plus répandue est l'adsorption sur cartouche. Un volume d'air passe à travers une cartouche remplie d'adsorbant qui fixe les molécules de gaz. Les prélèvements peuvent se faire en fonctionnement dynamique ou en diffusion passive [Wideqvist et al., 2003]. Dans le cas des prélèvements dynamiques, une pompe est placée en aval de la cartouche avec un débit réglé variant de 0,1 à 0,5 L.min⁻¹. Ce débit est fonction de la quantité d'adsorbant, de la géométrie de la cartouche, de la température, de la nature des analytes [Kroupa et al., 2004]... Le piégeage des molécules sur le support solide met en jeu des phénomènes de physisorption et de chimisorption. La restitution des composés adsorbés pour l'analyse peut se faire par extraction par solvant ou par désorption thermique. Les performances du système dépendent :

- ☞ de la nature et des propriétés physicochimiques des composés étudiés : polarité, volatilité, point d'ébullition, masse molaire ;
- ☞ de la nature et des propriétés physicochimiques de l'adsorbant : polarité, surface spécifique, inertie chimique, granulométrie, porosité – macropores (diamètre > 50 nm), mésopores (diamètre entre 2 et 50 nm), micropores (diamètre entre 0,4 et 2 nm), submicropores (diamètre < 0,4 nm) ;
- ☞ de la température et de l'humidité relative du milieu ;
- ☞ des conditions de prélèvement, débit et durée (qui peut varier de quelques minutes à plusieurs heures) qui sont fonction des concentrations des composés, et qui dépendent de la volonté de réaliser un prélèvement sur une courte période ou sur une période plus longue de façon à obtenir un échantillon moyen ;
- ☞ des conditions de stockage de l'adsorbant.

Il existe différents types d'adsorbants qui peuvent être utilisés pour l'analyse des composés organiques volatils à l'état de traces. Une classification simple pourrait être basée sur trois catégories : les matériaux inorganiques, les adsorbants à base de carbone et les polymères organiques. Les matériaux inorganiques comme le gel de silice, les zéolites, ou l'alumine ont une importance mineure à cause de leur faible hydrophobicité. Les principaux types de supports, potentiellement utilisables comme adsorbants, sont regroupés dans le Tableau I.3.

L'adsorbant le plus utilisé dans le domaine analytique est le Tenax (polymère du 2,6-diphényl para-oxyphénylène). Cette quasi-suprémie en tant qu'adsorbant est due à son hydrophobicité, à sa haute stabilité à température élevée et donc à sa bonne compatibilité avec la désorption thermique. Mais à cause de sa faible surface spécifique, il est peu approprié à l'échantillonnage des composés organiques fortement volatils.

Tableau I.3 : Exemples de supports utilisés comme adsorbants

Types d'adsorbant	Nature de l'adsorbant	Exemples d'adsorbant	Caractéristiques	Application
Charbons actifs	Squelette carboné		Forte interaction Grande surface spécifique (800 – 1500 m ² .g ⁻¹)	Peu sélectif
Adsorbants carbonés	Tamis moléculaire de carbone	Carbosieve SIII Carboxen 563, 564, 569, 1001...	Surfaces spécifiques moyennes (400-1000 m ² .g ⁻¹) Plutôt hydrophiles	Petits composés volatils C ₁ – C ₄
	Noirs de carbone graphités	Carbotrap, Carbotrap C, Carbopack...	Faibles surfaces spécifiques (5-100 m ² .g ⁻¹). Faible rétention d'eau	Pour des COV de C ₂ – C ₁₄
Polymères organiques poreux	Polymères et copolymères d'oxyde de phénylphénylène	TENAX TA et GR,	Faibles surfaces spécifiques (20-35 m ² .g ⁻¹). Faible affinité pour l'eau	Longues chaînes carbonées apolaires (C ₅ -C ₂₀)
		Hayesep Q	Surface spécifique plus importante (580 m ² .g ⁻¹)	
Adsorbants minéraux	Zéolites	Molecular sieve 5A ou 13X	Surfaces spécifiques élevées	Composés polaires
	Alumine	Alumine activée F1	Hydrophiles	
	Les gels de silice			

Il n'existe pas d'adsorbant universel capable de piéger toutes les molécules. Un compromis semble être l'association de plusieurs adsorbants au sein d'une même cartouche. Ce système multicouche est recommandé par The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) pour l'analyse des COV.

DNPH

Les composés carbonylés sont généralement échantillonnés sur des cartouches DNPH. La méthode est basée sur la réaction des composés carbonylés avec la 2,4-Dinitro phénylhydrazine (2,4-DNPH) qui forme des hydrazones.

I.1.3.2. Analyses

I.1.3.2.1. Olfactométrie

Cette technique est basée sur la perception de la muqueuse olfactive des êtres humains. Elle consiste à mesurer soit :

- ☞ le facteur de dilution qui ramène le mélange odorant au seuil de détection.
- ☞ l'intensité odorante d'un mélange en le comparant à une échelle de référence constituée par la dilution d'un composé type (1-butanol).

Ces mesures s'effectuent par traitement des réponses verbales d'un jury d'experts supposé constituer un échantillonnage représentatif de la population.

La mesure de l'odeur d'un effluent gazeux nécessite essentiellement un olfactomètre, dispositif qui permet de contrôler la dilution du mélange odorant par le gaz inodore et de présenter le mélange dilué à un sujet. L'appareillage doit répondre à un certain nombre d'exigences vis-à-vis du sujet et du mélange odorant. Seuls les olfactomètres dynamiques sont retenus, le taux de dilution devant pouvoir varier rapidement de 10 à 10 000. Le dispositif de couplage olfactomètre-sujet doit permettre un flairage et éviter les entrées d'air et les phénomènes d'adsorption.

Méthode de mesure de la concentration d'un mélange

Le mélange odorant est présenté, après avoir été dilué par un gaz inodore, à chacun des sujets du jury. Ils indiquent individuellement s'ils perçoivent ou ne perçoivent pas l'odeur du mélange. Pour chacun des sujets, il est défini une estimation du taux de dilution pour lequel la probabilité de perception de l'odeur est égale à 50% sur la base d'essais successifs.

Cette méthode faisait l'objet de la norme AFNOR X43-101 remplacée par la norme NFEN 13725.

Méthode de mesure de l'intensité odorante

La mesure de l'intensité odorante s'effectue par une méthode psychophysique à l'aide d'un jury d'observateurs sélectionnés et entraînés à qui l'on présente l'atmosphère à étudier et dont les réponses font l'objet d'un traitement statistique. Une gamme d'intensités de référence est présentée au jury. Ensuite, le sujet est invité à sentir l'échantillon gazeux dont

l'intensité est à mesurer. Il doit indiquer quel est l'échelon de la gamme de référence qui est le plus proche de l'intensité qu'il vient de percevoir. Il lui est alors proposé, de façon facultative, de respirer l'échelon de la gamme de référence pour corriger éventuellement son jugement. Cette méthode fait l'objet de la norme AFNOR X43-103.

L'olfactométrie est la seule technique qui permet d'évaluer le pouvoir odorant d'un mélange.

1.1.3.2.2. Analyse physicochimique

Les molécules olfactives appartiennent majoritairement à la famille des COV et peuvent être ressenties lorsqu'elles sont peu concentrées. De fait, l'analyse physico-chimique des composés odorants s'inspire de celle des COV à l'état de traces.

Cette technique permet de qualifier et quantifier les composés présents dans l'échantillon gazeux. Elle ne permet pas de quantifier l'odeur. Elle consiste à séparer les constituants et à les analyser individuellement. La chromatographie en phase gazeuse est largement utilisée comme technique de séparation. La détection du composé élué peut être variable : détection à ionisation de flamme (FID), détecteur à photoionisation (PID)... La spectrométrie de masse (MS) et l'InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) sont des techniques permettant l'identification structurale des constituants présents.

Pour la mise en place d'un système de traitement, l'olfactométrie et l'analyse physico-chimique sont complémentaires. En effet, l'analyse physico-chimique permet de déterminer les rendements chimiques d'une installation. La mesure olfactométrique se situe dans une approche environnementale en évaluant la présence ou non de nuisance et détermine le rendement olfactif du procédé de traitement.

1.2. Les traitements classiques

Plusieurs techniques peuvent être employées pour traiter les odeurs. Les traitements les plus répandus sont la biodésodorisation, l'adsorption et l'absorption. L'incinération et l'ozonation peuvent aussi être citées. La photocatalyse est un procédé émergent pour le traitement des rejets gazeux. Ces technologies sont aussi communes au traitement des Composés Organiques Volatils. Il est aussi possible de masquer l'odeur par une odeur agréable plus intense ou alors neutraliser l'odeur désagréable en odeur neutre à l'aide d'agents neutralisants.

Suivant le type de rejet, un procédé de traitement est plus ou moins bien adapté. La viabilité d'un système de traitement est représentée par sa faisabilité économique. Différents auteurs proposent une faisabilité économique pour le traitement des COV en fonction du débit et de

la concentration du rejet. Cette faisabilité peut être illustrée par le diagramme de la Figure I.3.

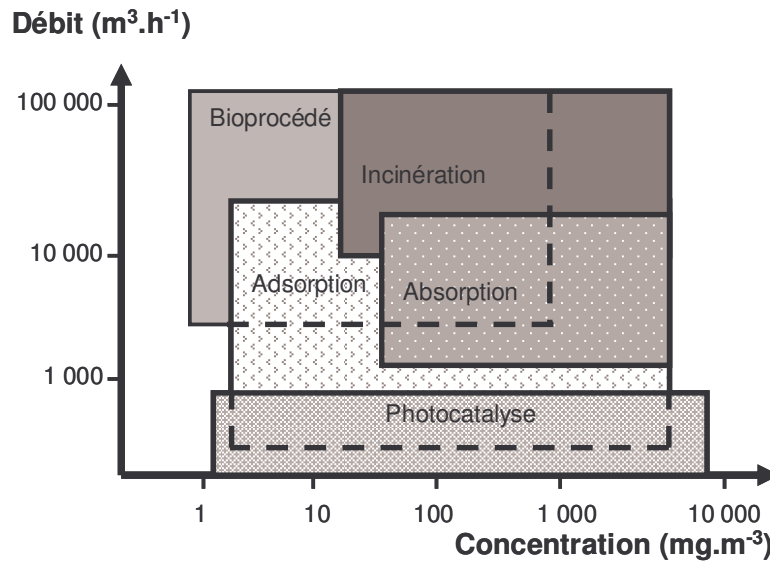


Figure I.3 : Faisabilité économique des procédés de traitement des odeurs d'après [Le Cloirec, 1998]

L'incinération est recommandée pour de forts débits très chargés en odeurs. Le traitement biologique s'applique pour de forts volumes d'effluents avec des concentrations plus faibles. L'absorption permet de traiter des effluents chargés pour des débits compris entre 2 000 et 20 000 m³.h⁻¹. L'adsorption est applicable à une grande variété d'effluents. La photocatalyse s'applique à de faibles débits et à une large gamme de concentrations de COV.

Après une brève description des techniques d'oxydation, d'absorption et de biodégradation, l'adsorption et la photocatalyse seront plus largement développées.

I.2.1. L'oxydation thermique et catalytique

I.2.1.1. Oxydation thermique

Son principe repose sur l'oxydation des composés gazeux en présence d'oxygène au sein d'une chambre dite de combustion dont la température peut se situer entre 750 et 1500 °C [Soltys, 1998]. Ce procédé est utilisé dans le traitement des effluents soufrés mais également des COV, des composés organiques condensables ainsi que des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Cependant l'incinération des gaz comporte plusieurs inconvénients : risques d'explosion (plusieurs cas d'explosion de chaudière ont été imputés à l'introduction de gaz soufrés ces dernières années), complexité des dispositifs de sécurité nécessaires afin d'assurer l'injection de ces gaz.

Certains de ces procédés sont à but régénératif. La température de la chambre de combustion est maintenue entre 750 et 850°C par l'apport d'énergie sous forme de gaz naturel. Du fait de la combustion des effluents gazeux, une récupération d'énergie très élevée peut avoir lieu, réduisant ainsi l'apport d'énergie de l'extérieur.

I.2.1.2. Oxydation catalytique

Il s'agit d'un procédé de destruction des composés polluants en présence d'un catalyseur [Soltys, 1998]. Les catalyseurs les plus utilisés sont Pt, Pd, Ni, Co et Cr. Ils peuvent être supportés par des matériaux tels que l'alumine, le charbon actif, la silice et tous les types de zéolites sous diverses formes et tailles comme les monolithes, les bâtonnets, etc. Par rapport au procédé d'oxydation thermique, la présence du catalyseur permet de diminuer considérablement la température de réaction et ainsi de diminuer l'apport énergétique initial. Selon les catalyseurs, les températures de réaction sont de 130°C à 310°C, bien inférieures aux 1000°C d'un incinérateur classique. Les temps de contact vont de 30 à 90 min selon les valeurs souhaitées de minéralisation. Les composés organiques sont alors transformés en CO₂ et H₂O. Ces procédés ont la possibilité de récupérer l'énergie thermique produite lors de la réaction par le biais d'échangeurs thermiques placés en parallèle de l'unité de traitement.

I.2.2. L'absorption

Elle repose sur le transfert des molécules de la phase gaz vers une phase liquide. Cette technique, basée sur le transfert gaz-liquide, s'accompagne parfois d'une réaction chimique en phase liquide. Lorsque les composés à éliminer sont solubles dans l'eau, le liquide de lavage est une solution aqueuse. Lorsqu'ils sont très peu ou non solubles, des solvants sont utilisés. Le solvant est choisi en fonction de la polarité du composé à éliminer. En cas d'effluent gazeux complexe, l'enchaînement de plusieurs unités de lavages est nécessaire. En effet, les composés azotés sont traités par lavage acide et les acides organiques peuvent être éliminés par traitement basique (soude). Etant donné que l'absorption est un transfert gaz-liquide, les solvants devront être traités après utilisation.

I.2.3. Les voies biologiques

Le principe de cette technique repose sur l'aptitude des micro-organismes à dégrader une grande variété de composés. Deux phases composent le traitement biologique d'effluent gazeux : une phase d'absorption (immobilisation et développement des micro-organismes) et une phase de régénération biologique (humidification et compléments nutritifs). Dans ces procédés, l'épuration conduit à des produits de métabolisation voire à une production de biomasse. Généralement, les installations de bio-épuration occupent une place au sol conséquente et nécessitent une maintenance importante. L'épuration par biofiltration est en

autre limitée par la toxicité de l'effluent vis-à-vis de la biomasse. En effet, des concentrations élevées en polluants peuvent inhiber et même détruire une partie de la flore microbienne. Des températures élevées pourront également limiter l'efficacité de traitement. Le respect des charges maximales du biofiltre, déterminées lors de la conception, ainsi que des paramètres de contrôle d'humidité et de température, assure un taux d'enlèvement optimal des polluants visés.

1.3. L'adsorption

Les procédés d'adsorption consistent à transférer le ou les composés à éliminer de la phase gazeuse à une phase solide par réaction de surface. Après un bref rappel sur le phénomène d'adsorption, l'adsorption en système dynamique sera développée plus longuement.

1.3.1. Rappel sur l'adsorption

Le terme adsorption désigne les phénomènes de migration d'un composé dans la phase gazeuse (adsorbat), de transfert dans la porosité et d'interactions avec le solide (adsorbant). Les mécanismes mis en jeu peuvent être illustrés de la manière suivante (Figure 1.4) [Le Cloirec, 1998] :

1. Transport de la molécule de la phase gazeuse vers le solide ;
2. Accumulation dans la couche limite ;
3. Diffusion dans le volume poreux du matériau ;
4. Adsorption en surface. Cette réaction est exothermique et provoque un dégagement de chaleur. On rencontre soit une interaction de faible énergie (liaison de type Van der Waals) appelée physisorption, soit une liaison de type covalente (chimisorption) ;
5. Diffusion en surface.

L'étape d'adsorption étant exothermique, deux étapes supplémentaires de transfert de chaleur peuvent être considérées : la conduction thermique au sein du solide (6) et la convection dans la phase gazeuse (7). Ces processus sont d'autant plus importants que les concentrations en adsorbat sont élevées.

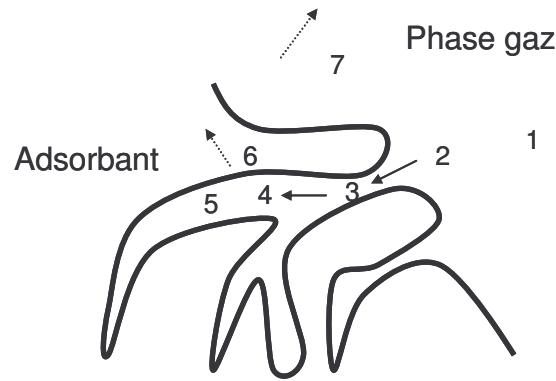


Figure I.4 : Représentation des phénomènes d'adsorption dans une structure poreuse

Deux types de processus peuvent être à l'origine des phénomènes à la surface de l'adsorbant :

- ☞ La physisorption est l'interaction résultant de la somme des attractions entre une molécule libre et la surface d'un solide. Elles sont de type électrostatique, Van der Waals englobant des formes distinctes d'interactions comme les interactions ioniques suivant le modèle de Gouy-Chapman-Stern, les interactions entre deux dipôles permanents (forces de Keesom), les interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit (forces de Debye), les forces de dispersion (forces de London). Les liaisons molécule – surface sont de faible énergie. Elles sont comprises, d'une manière générale, dans une gamme de valeurs variant de 0 à 40 kJ.mol⁻¹.
- ☞ La chimisorption est l'adsorption qui se traduit par la formation de liaisons de type covalent entre la surface et l'adsorbat. Ces interactions ont lieu lorsque le matériau possède des fonctions de surface. Dans le cas du charbon actif, ces fonctions peuvent être du type acide carboxylique, lactone, phénolique, carbonyle ou basiques du type pyrone. L'énergie des liaisons est supérieure ou égale à 40 kJ.mol⁻¹.

Le phénomène d'adsorption est principalement dépendant de la concentration de l'espèce chimique et de la température.

Une fois les concentrations au sein du fluide et de l'adsorbant constantes, le système est dit en équilibre.

I.3.2. Les équilibres d'adsorption

La mise en contact d'un adsorbat volatil et d'un adsorbant solide induit un transfert de polluant de la phase gazeuse vers la phase solide. Une isotherme d'adsorption représente la variation de la quantité de composé adsorbé (q) en fonction de la pression partielle (p) ou de la concentration du polluant en phase gazeuse (C), à une température T donnée.

I.3.2.1. Classification

Selon le couple adsorbat – adsorbant étudié, l'allure de l'isotherme peut être différente. Elles peuvent être classées en cinq catégories décrites sur la Figure I.5 :

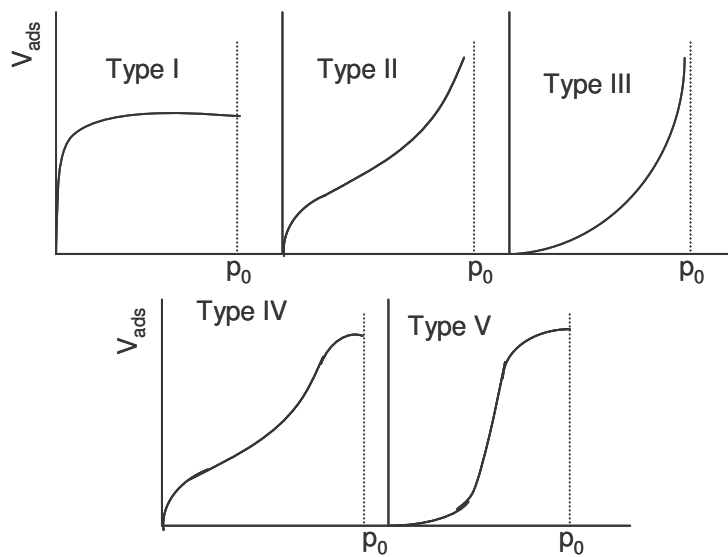


Figure I.5 : Equilibre d'adsorption selon la classification de Brunauer et al., [1940]

Les isothermes de type I sont en général rencontrées dans l'adsorption en phase gazeuse et sont typiques d'une adsorption monocouche, avec saturation lorsque la couche est totalement remplie. Les isothermes de type II, sont représentatives d'adsorbants dont la structure poreuse est plus dispersée. La condensation dans les pores (condensation capillaire) intervient avant saturation de l'adsorbant, ceci s'explique par une adsorption multicouche. Une variation de ce type d'isotherme est le type III, qui correspond à une adsorption moins énergétique. On rencontre des isothermes de type IV et V lorsqu'il existe une forte interaction moléculaire.

I.3.2.2. Les modèles d'isothermes

I.3.2.2.1. *Modèle de Langmuir*

Bien que le modèle de Langmuir ne soit applicable en théorie qu'aux adsorptions monocouches, il reste très utilisé pour sa simplicité et sa bonne concordance avec les

résultats expérimentaux. Le modèle proposé par Langmuir [1918] est simple et utilise les hypothèses suivantes :

- ☞ l'adsorption est monocouche,
- ☞ les sites d'adsorption sont énergétiquement équivalents et ne peuvent contenir qu'une molécule par site,
- ☞ il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

A l'équilibre, les vitesses d'adsorption et de désorption sont identiques. Il est possible d'écrire [Scacchi et al., 1996] :

$$k_a C(1 - \Theta_e) = k_d \Theta_e \quad \text{Eq. I.1}$$

Avec k_a et k_d , respectivement, constantes de vitesses d'adsorption ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et de désorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et Θ_e , taux de recouvrement des sites d'adsorption à l'équilibre, C la concentration en adsorbat dans la phase fluide ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Le taux de recouvrement peut être exprimé comme le rapport entre la quantité de molécules adsorbées à l'équilibre q ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et la quantité maximale de molécules adsorbables sur une couche unique q_s ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$). Ainsi le modèle de Langmuir se traduit par l'équation Eq. I.2.

$$q = \frac{q_s b C}{1 + b C} \quad \text{Eq. I.2}$$

Avec : K_{ads} la constante de Langmuir ($\text{m}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$), égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption du polluant considéré. Elle varie avec la température selon la loi de Van't Hoff.

1.3.2.2.2. Modèle de Freundlich

Selon ce modèle empirique, l'équation décrivant les isothermes de type I s'écrit :

$$q = K C^{1/n} \quad \text{Eq. I.3}$$

Avec : K et $1/n$ des paramètres caractéristiques du couple adsorbat-adsorbant et fonctions de la température.

L'expression de ce modèle peut être retrouvée en considérant l'adsorption sur une surface hétérogène constituée de groupes de sites d'adsorption répartis selon une loi statistique donnée et sur chacun desquels le modèle de Langmuir est applicable [Tien, 1994].

Ce modèle n'admet pas de valeur maximale pour la capacité d'adsorption contrairement au modèle de Langmuir.

*I.3.2.2.3.**Modèle de Langmuir - Freundlich*

Les isothermes de Langmuir et de Freundlich peuvent être couplées pour aboutir à un modèle plus satisfaisant associant la prise en compte d'une valeur seuil de la capacité d'adsorption (analogue au modèle de Langmuir) et un meilleur ajustement aux mesures expérimentales (comme pour le modèle de Freundlich) :

$$q = \frac{q_s b C^{1/n}}{1 + b C^{1/n}} \quad \text{Eq. I.4}$$

Où q_s , $1/n$ et b sont les paramètres du modèle.

I.3.3. Adsorption dynamique

I.3.3.1. Présentation

Les mesures effectuées en système dynamique permettent de prendre en compte l'influence de l'écoulement du flux gazeux à travers l'adsorbant. Elles donnent des informations sur le comportement de ce dernier dans des conditions qui se rapprochent des conditions d'utilisation. Le suivi de la concentration en fonction du temps permet d'obtenir une courbe appelée courbe de perçage.

Lorsqu'un fluide pollué traverse un lit fixe constitué d'adsorbant, le polluant est transféré de la phase fluide vers le solide. Ainsi, trois zones peuvent être différenciées.

- ☞ La zone saturée, où il n'existe plus de site d'adsorption disponible puisque l'adsorbant est totalement chargé en molécules d'adsorbat.
- ☞ La zone où se tient le transfert, appelée zone de transfert ou front d'adsorption, dans laquelle l'adsorbant est partiellement chargé en adsorbat. En fonction du temps, cette zone se déplace dans le sens de l'écoulement. Ce front se déplace à vitesse constante dont la valeur est fonction des conditions d'équilibre d'adsorption et de l'écoulement du fluide dans le matériau [Ruthven, 1984].
- ☞ La zone vierge en adsorbat.

La courbe de perçage rend compte du déplacement du front d'adsorption. En début de cycle, la concentration en sortie est nulle si l'épaisseur du front d'adsorption est inférieure à l'épaisseur du lit. Progressivement, l'adsorbant se charge. En fin de cycle, la concentration en sortie en polluant est égale à celle en entrée, alors le lit est saturé. L'ensemble du phénomène est illustré par la Figure I.6. L'intégration des courbes de perçage permet de calculer les capacités d'adsorption des filtres [Le Cloirec, 2003] à partir de l'équation Eq. I.5.

Celle-ci est issue du bilan massique sur l'adsorbant en négligeant la quantité d'adsorbant accumulée dans la phase fluide au sein de l'adsorbant poreux.

$$q = \frac{Q}{m_{\text{ads}}} \int_0^t (C_0 - C) dt \quad \text{Eq. I.5}$$

Avec q capacité d'adsorption (mg.g^{-1}), Q débit volumique ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$), m_{ads} masse d'adsorbant (g), C_0 et C concentration en entrée et en sortie de l'adsorbant (mg.m^{-3})

A partir des courbes de perçage, il est de plus possible de définir un temps de perçage t_p (temps au bout duquel la concentration du fluide en polluant, à la sortie du filtre, n'est plus nulle ou définie comme une fraction de C_0 , par exemple 5%) et la forme du front d'adsorption. La forme des courbes de perçage dépend des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant et du composé à adsorber, de l'étape limitante du mécanisme de fixation du gaz sur le solide, de la hauteur du lit et de la vitesse du fluide dans le lit.

Le choix du modèle de représentation de l'équilibre d'adsorption du gaz sur le solide constitue la première étape de la modélisation des courbes de perçage.

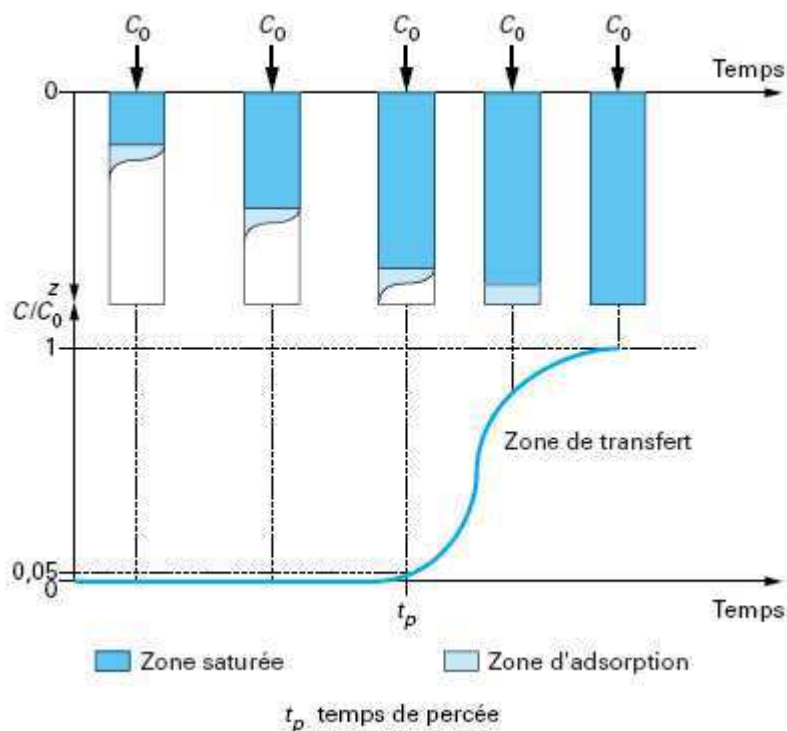


Figure I.6 : Courbe de perçage [Le Cloirec, 2003]

Le phénomène d'adsorption en lit fixe peut être décrit par le biais d'équations mathématiques de conservation de la matière à l'échelle macroscopique (au niveau du charbon actif) et microscopique (au niveau de la particule de charbon actif), associées à des équations cinétiques de transfert et des relations d'équilibre d'adsorption [Tien, 1994].

La deuxième étape de la modélisation consiste à définir, puis à caractériser mathématiquement, l'étape qui limite la cinétique de fixation du polluant sur l'adsorbant. Dans le cas des charbons actifs, l'étape limitante est plus souvent liée aux transferts de masse qu'à la réaction entre les molécules de gaz et le solide.

De manière générale, deux types de transfert de masse sont susceptibles de limiter la cinétique d'adsorption globale :

☞ le transfert de masse externe : les molécules doivent traverser les couches limites autour des grains d'adsorbant pour arriver à leur surface,

☞ le transfert de masse interne où deux types de diffusion sont à considérer :

la diffusion poreuse où les molécules se propagent de la surface des grains vers le centre à travers les macropores formés entre les cristallites ou les microparticules, ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide,

la diffusion en surface où les molécules adsorbées diffusent à travers les réseaux de micropores.

Dans le cadre d'un réacteur parfaitement agité et isotherme, Traegner et Suidan [1989] ont montré que les étapes contrôlant la vitesse globale d'adsorption sont les transferts de matière externe et intraparticulaire.

I.3.3.2. Le transfert de matière externe

La diffusion de la molécule d'adsorbat de la phase gazeuse à travers la couche limite autour du grain d'adsorbant est décrite par l'équation Eq. I.6:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_f a (C_0 - C_{\text{ext}}) \quad \text{Eq. I.6}$$

Où q la capacité d'adsorption dans la particule d'adsorbant (mg.g^{-1}), C_0 la concentration dans la phase gazeuse (mg.m^{-3}), C_{ext} la concentration en adsorbat à la surface de la particule (mg.m^{-3}), a la surface spécifique de la particule par unité de masse de l'adsorbant ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) et k_f le coefficient de transfert externe (m.s^{-1})

Le transfert externe est influencé par l'hydrodynamique du lit jouant ainsi sur l'épaisseur de celui-ci. Le coefficient de transfert externe est déterminé à partir de formules empiriques faisant intervenir les nombres sans dimension suivants :

$$\text{Le nombre de Sherwood : } Sh = \frac{k_f d_p}{D_m} \quad \text{Eq. I.7}$$

$$\text{Le nombre de Reynolds : } Re = \frac{\rho u d_p}{\eta} \quad \text{Eq. I.8}$$

$$\text{Le nombre de Schmidt : } Sc = \frac{\eta}{\rho D_m} \quad \text{Eq. I.9}$$

Où d_p le diamètre de la particule (m), D_m le coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), ρ la masse volumique du fluide ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$), u la vitesse du fluide ($\text{m}.\text{s}^{-1}$), η la viscosité dynamique du fluide ($\text{Pa}.\text{s}$).

La relation de Ranz et Levenspiel (Eq. I.10) est souvent employée pour déterminer k_f même si d'autres relations existent.

$$Sh = 2 + 1,8 Re^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq. I.10}$$

I.3.3.3. Le transfert de matière interne

Le transfert de masse à l'échelle d'un grain d'adsorbant peut être décrit par :

- ☞ la diffusion intraparticulaire de pore et
- ☞ la diffusion intraparticulaire de surface.

Ces deux mécanismes peuvent être considérés simultanément ou de manière individuelle, en négligeant un des deux phénomènes.

Le modèle de diffusion de surface homogène (HSDM) peut être proposé pour traduire le transfert de matière intragranulaire. L'étape limitante est le flux de diffusion de surface. La diffusion poreuse est négligée. D'autres hypothèses sont émises dont le fait que la surface poreuse de l'adsorbant est homogène et la diffusion de surface peut être décrite par la loi de Fick. Ce modèle est constitué d'équations qui ne peuvent pas être résolues analytiquement et des solutions numériques sont proposées. Tien [1994] a notamment publié des approches numériques utilisables pour le dimensionnement d'adsorbants [Le Cloirec, 1998].

I.3.3.4. Modèle de courbe de perçage

La modélisation des courbes de perçage doit permettre de prédire à la fois les temps de perçage et la forme des fronts. Elle consiste en une description de chaque étape du processus par des équations de transfert associées à des équations de conservation de la matière et des relations d'équilibre d'adsorption.

Il existe de nombreux modèles : des modèles de représentation et des modèles de connaissance élaborés par les auteurs pour des conditions bien particulières.

*I.3.3.4.1.**Modèle de Bohart et Adams [1920]*

Ce modèle a été proposé par Bohart et Adams en 1920 pour décrire l'adsorption du chlore gazeux sur charbon actif. Il se base sur un certain nombre d'hypothèses :

- ☞ la température est constante,
- ☞ la vitesse du fluide (U_0) est constante,
- ☞ la concentration initiale dans le flux de polluant (C_0) est maintenue constante,
- ☞ il existe un équilibre entre les grains d'adsorbant et la phase fluide,
- ☞ le modèle n'est applicable que pour une partie de la courbe de perçage, à savoir au début de la saturation, lorsque $C < 0,15 C_0$.

Les bilans massiques (dans l'adsorbant et dans la phase fluide) conduisent à l'équation Eq. I.11 (après simplification) :

$$t_p = \frac{N_0}{C_0 U_0} (Z - z_0) \quad \text{Eq. I.11}$$

Avec : t_p le temps de perçage (h), C_0 la concentration initiale en adsorbat dans la phase fluide (mg.m^{-3}), U_0 la vitesse d'écoulement en fût vide (m.h^{-1}), N_0 la capacité d'adsorption dynamique (mg.L^{-1}), Z la hauteur de garnissage d'adsorbant (m), z_0 l'épaisseur critique ou zone de front (m)

Le modèle de Bohart et Adams ne décrit que la phase initiale des courbes de perçage ($C < 0,15 C_0$). Cependant, sa modélisation satisfaisant lui vaut d'être souvent utilisé pour décrire l'intégralité des courbes.

*I.3.3.4.2.**Modèle de Yoon et Nelson [1984]*

Les auteurs Yoon et Nelson [1984] ont développé un modèle relativement simple pour décrire le perçage d'un composé gazeux sur un adsorbant. Le modèle est basé sur l'hypothèse que la variation de la probabilité d'adsorption de l'adsorbat est proportionnelle à la probabilité de l'adsorption de l'adsorbat sur l'adsorbant (Q) et à la probabilité du perçage de l'adsorbat (P) (Eq. I.12).

$$-\frac{dQ}{dt} \propto Q P \quad \text{Eq. I.12}$$

L'équation (Eq. I.13) de Yoon et Nelson s'écrit alors :

$$t = \tau_{50} - \frac{1}{k} \ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) \quad \text{Eq. I.13}$$

Avec C_0 la concentration initiale en adsorbat dans la phase fluide (mg.m^{-3}), C la concentration en sortie de l'adsorbant (mg.m^{-3}), t le temps (s), k' la constante de vitesse (s^{-1}), τ_{50} le temps nécessaire pour un perçage de l'adsorbat à 50% (s).

Ce modèle montre une bonne adéquation avec les points expérimentaux [Yoon et Nelson, 1984] [Tsai et al., 1999] [Wu et al., 2006]. Les avantages de ce modèle sont qu'il est simple d'utilisation et ne requiert pas de connaissances particulières sur les caractéristiques de l'adsorbat, du type d'adsorbant et des propriétés physiques du lit d'adsorbant.

1.3.3.4.3. Modèles de connaissance

Des modèles et des corrélations ont été établis pour représenter les phénomènes d'adsorption, notamment le modèle LDF (Linear Driving Force) proposé par Glueckauf et Coates en 1947 [Sheng et Costa, 1997]. Si l'isotherme considérée est celle de Langmuir, le modèle repose sur la résolution des équations suivantes :

$$-D\varepsilon \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_{\text{média}} \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad \text{Eq. I.14}$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{\text{LDF}} (q_e - q) \quad \text{Eq. I.15}$$

$$q_e = \frac{q_s b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Eq. I.16}$$

Où D est le coefficient de dispersion axiale ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), ε la porosité du lit (-), C la concentration de l'adsorbat (mg.m^{-3}), z l'épaisseur selon l'axe du lit (m), $\rho_{\text{média}}$ la masse volumique du média (kg.m^{-3}), q la capacité d'adsorption (mg.g^{-1}), u la vitesse (m.s^{-1}), k_{LDF} le coefficient cinétique global (paramètre ajustable du modèle), b la constante d'adsorption ($\text{m}^3.\text{mg}^{-1}$), q_s la capacité d'adsorption maximale (mg.g^{-1})

L'équation Eq. I.14 représente le bilan matière effectué sur l'adsorbant dans laquelle :

- ☞ Le premier terme traduit la dispersion qui peut être ou non négligée,
- ☞ le deuxième représente l'accumulation d'adsorbat dans la phase fluide de l'adsorbant,
- ☞ le troisième traduit l'accumulation d'adsorbat dans la phase solide de l'adsorbant,
- ☞ le quatrième représente le flux de matière transporté par convection dans l'écoulement gazeux traversant l'adsorbant.

L'équation Eq. I.15 décrit la cinétique d'adsorption limitée par le transfert de matière approximée par le modèle LDF exprimé en fonction de la capacité d'adsorption.

L'équation Eq. I.16 traduit l'isotherme d'adsorption, dans ce cas-ci, de type Langmuir.

Le modèle LDF, qui correspond à une représentation approximative de la loi de Fick, permet une description satisfaisante des cinétiques d'adsorption de plusieurs COV [DELAGÉ et al., 2000] dont le toluène sur du charbon actif [LORIMIER, 2005]. Son traitement numérique est simplifié car il évite une discrétisation radiale dans le grain contrairement au modèle HSDM.

I.3.4. Mise en œuvre

Le traitement d'un fluide contenant un ou plusieurs adsorbats consiste à le(s) transférer sur un adsorbant jusqu'au perçage de ce dernier. Une fois l'adsorbant saturé, il est nécessaire de passer sur un système propre pour continuer l'épuration. Ce type de traitement suppose donc un fonctionnement cyclique où des étapes d'adsorption, de désorption ou de remplacement de l'adsorbant ont lieu. Plusieurs configurations peuvent être mises en œuvre.

I.3.4.1. Différentes configurations

La plus commune est l'utilisation de lits fixes d'adsorbant. L'adsorbant est placé dans plusieurs adsorbeurs montés en parallèle. Le nombre de lits dépend du flux à traiter. Les phases d'adsorption et de désorption sont alternées si le choix d'une régénération d'adsorbant a été effectué. Dans la configuration où un seul lit est utilisé, la phase de désorption se produit après la phase d'adsorption, une fois le perçage atteint. Dans la configuration multi lits, un ou des lits sont en phase adsorption pendant que le ou les autres sont en phase de désorption.

L'adsorbeur peut aussi être constitué d'une couche de charbon actif maintenu en état de fluidisation et alimenté en permanence. L'adsorption et la désorption sont réalisées en continu sur la même installation.

Une autre configuration employée est la roue rotative. Elle peut se décrire comme un lit fixe tournant sur un axe horizontal ou vertical. A chaque rotation il y a successivement adsorption du polluant puis désorption à contre-courant par un gaz chaud.

I.3.4.2. Inconvénients

Le principal défaut de cette technique est la saturation de l'adsorbant. Ce fait oblige à un fonctionnement cyclique des installations et à un post traitement du solide. La méthode la plus simple de régénération consiste à chauffer l'adsorbant dans des fours ou de manière directe et ainsi oxyder les espèces adsorbées si les températures sont suffisamment élevées. Pour le charbon actif, la température est comprise entre 900 et 1 200 °C. L'utilisation d'un oxydant, le plus commun étant la vapeur d'eau, peut favoriser la désorption et

l'oxydation de l'adsorbat. Les polluants organiques sont alors désorbés et dégradés en CO_2 et H_2O .

D'autres voies de régénérations de l'adsorbant ont été étudiées, notamment la régénération chimique et biologique mais elles connaissent des inconvénients comme la difficulté de décrocher la totalité de la masse bactérienne ou la modification de la structure poreuse par certains oxydants chimiques [Le Cloirec, 1998]. Une voie intéressante semble le couplage avec un processus d'oxydation avancée, comme la photocatalyse sur TiO_2 , pour éviter l'étape de régénération.

1.4. La photocatalyse

Les techniques d'oxydation avancée (TOA) sont des procédés d'oxydation physico chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non leur séparation ou leur transfert vers une autre phase (adsorption...). Elles ont pour but la minéralisation totale des polluants en CO_2 , H_2O et composés inorganiques [Sauer et Ollis, 1994]. De manière générale, ces TOA s'effectuent à température et pression ambiante parmi lesquelles : l'ozonation, l'emploi d'ultraviolet et/ou du peroxyde d'hydrogène, la photocatalyse sur TiO_2 ... Cette dernière correspond à une technique de catalyse hétérogène où le catalyseur est le dioxyde de titane (TiO_2). La photocatalyse semble être un processus efficace pour le traitement de l'air [Ollis, 2000] [Zhao et Yang, 2003].

I.4.1. La photocatalyse hétérogène

I.4.1.1. Introduction

Le rôle d'un catalyseur est d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible [Villermaux, 1993]. Il n'intervient pas dans l'équation bilan puisqu'il n'est pas altéré en fin de réaction. Lorsque le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel, la catalyse est dite homogène. Dans le cas contraire, il s'agit de catalyse hétérogène. Le catalyseur est généralement sous forme solide et la phase réactionnelle est liquide ou gazeuse. La réaction a alors lieu à la surface du solide.

Le fait que la réaction ait lieu en surface complique le cycle catalytique. En effet, des étapes de transport sont à ajouter aux étapes chimiques (seules prises en compte en catalyse homogène). Ainsi les réactions catalytiques pourront être limitées par des transferts de matière (diffusion) ou de chaleur (réactions très exothermiques).

Il existe deux types de processus photocatalytiques :

- ☞ les processus de catalyse photogénérée, dans lesquels le catalyseur intervenant lors de la réaction est activé par les photons,

- ☞ la photolyse catalysée, dans laquelle la photoréaction est catalysée par un catalyseur non activé par les photons.

Le TiO_2 est un catalyseur poreux activé sous irradiation de photons. Il s'agit donc d'un processus de catalyse photogénérée. Lors de notre étude, seule celle-ci sera développée et désignée par le terme « photocatalyse ».

Le cycle du processus photocatalytique suit globalement les étapes suivantes :

- ☞ transfert des réactifs (gazeux) au sein de la structure poreuse ;
- ☞ transfert des réactifs (gazeux) vers la surface photocatalytique ;
- ☞ adsorption des réactifs en surface du photocatalyseur ;
- ☞ activation du photocatalyseur par irradiation ;
- ☞ réactions chimiques ;
- ☞ désorption des produits gazeux de la surface photocatalytique ;
- ☞ transfert des produits (gazeux) hors de la surface photocatalytique ;
- ☞ transfert des produits (gazeux) hors de la structure poreuse.

I.4.1.2. Le transfert de matière

Lors d'une catalyse, la concentration d'une espèce réactive n'est pas homogène dans tout l'espace du réacteur. En effet, le catalyseur joue simultanément le rôle de puits des réactifs et celui de source de produits formés alors que la phase gaz joue un rôle inverse (source de réactifs et aspiration des produits formés). Ainsi des gradients de concentration d'espèces réactives et de température sont créés au voisinage de l'interface solide/fluide ce qui a pour conséquence de générer des courants de diffusion dans la phase fluide (Figure I.7). En effet, la diffusion est un processus physique qui tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide.

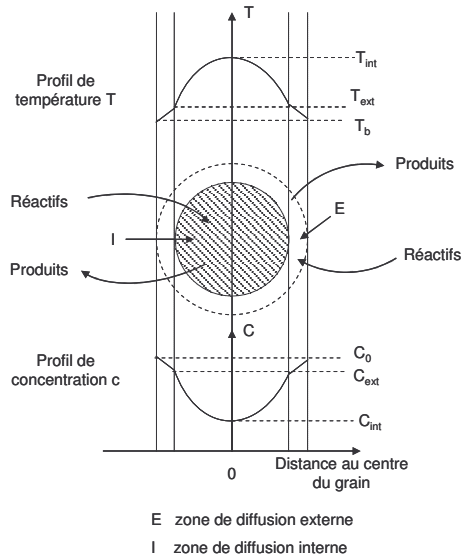


Figure I.7 : Influence de la diffusion sur la concentration et sur la température au sein d'un grain de catalyseur sphérique [Cornet, 1992]

Le catalyseur possédant une surface et une certaine porosité, la diffusion s'opère en deux étapes:

- Diffusion externe dans le milieu entourant le grain. Il est entouré d'une couche laminaire (E) immobile plus ou moins épaisse que les espèces doivent franchir. Ce film oppose donc une résistance au passage des molécules
- Diffusion interne dans les pores du catalyseur (I).

1.4.1.2.1. La diffusion externe

En régime permanent, la densité de flux J ($\text{mg.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$) d'une substance vers la surface du catalyseur est proportionnelle au gradient de concentration de cette substance. Le facteur de proportionnalité, appelé coefficient de transfert de matière k_f est beaucoup plus faible dans les liquides que dans les gaz.

$$\text{Ainsi } J = k_f (C_0 - C_{ext})$$

Eq. I.17

Avec J la densité de flux ($\text{mg.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$), k_f coefficient de transfert de matière (m.s^{-1}), C_0 la concentration dans la phase fluide (mg.m^{-3}), C_{ext} la concentration à la surface externe de la particule (mg.m^{-3}).

Comme vu dans le chapitre sur l'adsorption, le coefficient de transfert k_f peut être calculé à partir de la relation de Ranz et Levenspiel.

Ces gradients de concentration dépendent d'une part du débit et d'autre part du régime de turbulence. En catalyse, les conditions de fonctionnement doivent être de telle sorte que l'épaisseur de cette couche de diffusion soit négligeable.

I.4.1.3. Diffusion interne

L'extérieur du grain ne représente qu'une faible fraction de la surface du catalyseur lorsque celui-ci est poreux. La surface interne est formée de canaux dont l'accès est réglé par la diffusion. Lors de la diffusion interne, il se crée une différence de concentration entre la surface du grain C_{ext} et le pore C_{int} due à la résistance qu'oppose le milieu poreux au transfert du réactif. Cette étape de diffusion peut être limitante et la densité de flux peut être écrite à l'aide de la loi de Fick si le solide poreux est assimilé à un milieu pseudo homogène.

$$\vec{J} = -D_{\text{eff}} \overrightarrow{\text{grad } C} \quad \text{Eq. I.18}$$

Avec D_{eff} le coefficient de diffusion effective ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Afin de décrire une éventuelle limitation par le transfert de matière interne, le module de Weisz ϕ est utilisé si seule la vitesse apparente est connue et se définit par l'équation Eq. I.19.

$$\phi = \frac{r_v \left(\frac{V_{\text{cat}}}{S_{\text{cat}}} \right)^2}{D_{\text{eff}} C_{\text{ext}}} \quad \text{Eq. I.19}$$

Avec r_v vitesse apparente ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$), V_{cat} volume de catalyseur (m^3), S_{cat} surface de catalyseur (m^2), D_{eff} coefficient de diffusion effective ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), C_{ext} concentration en adsorbat à la surface du catalyseur ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Le régime est déterminé par la comparaison du module de Weisz à l'unité :

- ☞ Si $\phi \ll 1$, le gradient de concentration dans le pore est faible et le contrôle est cinétique,
- ☞ Si $\phi \gg 1$, le gradient dans les pores est important et le contrôle est diffusionnel,
- ☞ Si ϕ proche de 1, le régime est intermédiaire.

Beaucoup de réactions sont exothermiques et le transfert de chaleur peut provoquer l'apparition de gradient de température à l'intérieur comme à l'extérieur du grain de catalyseur (Figure I.7).

I.4.1.4. Adsorption

Comme il a été vu précédemment, l'adsorption peut être de deux types :

- ☞ La physisorption faisant intervenir des liaisons de faible énergie de type Van der Waals.

- ☞ La chimisorption générant des liaisons avec la surface après rupture de liaisons moléculaires.

I.4.1.5. Activation et Réactions chimiques

Lorsque le catalyseur est un semi-conducteur, un flux lumineux de longueur d'onde adéquate ($h\nu$) excite le catalyseur. Sous l'effet de cette énergie lumineuse, un électron passe de la bande de valence (VB) à la bande de conduction (CB). Ainsi, une paire trou (h^+) / électron (e^-) se crée. Dans le cas du dioxyde de titane :



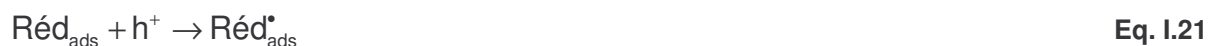
Comme représenté sur la Figure I.8, ces paires peuvent :

- (a) se recombiner à la surface
- (b) ou au sein du catalyseur.

Elles peuvent aussi migrer individuellement à la surface du catalyseur et peuvent participer :

- (c) à des réactions de réduction des espèces « accepteur A »,
- (d) ou à des réactions d'oxydation des espèces « donneur D ».

Une lacune peut réagir avec toute espèce réductrice adsorbée (Eq. I.21), comme de la vapeur d'eau par exemple.



Les électrons réagissent avec des oxydants (Eq. I.22).



Ainsi pour qu'un semi-conducteur soit un photocatalyseur efficace, les réactions (c) et (d) doivent rentrer en compétition de manière efficace pour empêcher les recombinaisons indésirables (a) et (b) de la Figure I.8.

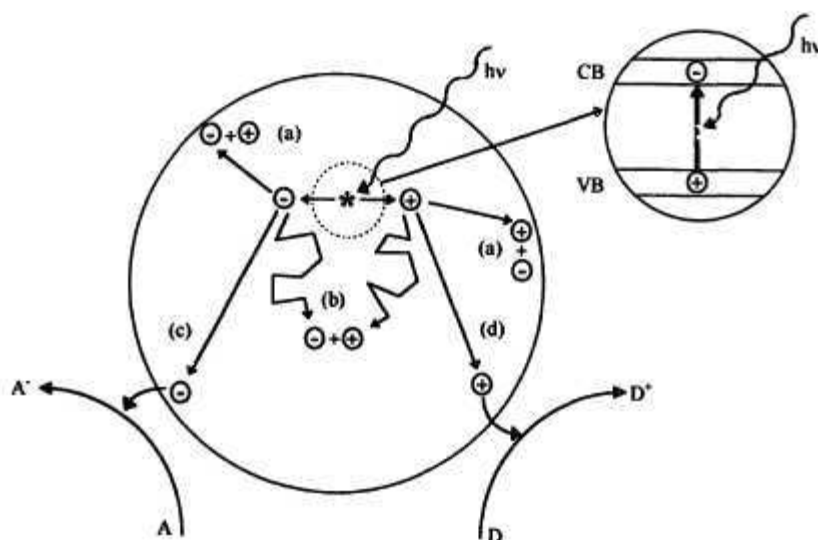


Figure I.8 : Phénomènes ayant lieu au sein du catalyseur après excitation photonique [Mills et Le Hunt, 1997]

La réaction catalytique est une suite de réactions se produisant à la surface sur les sites actifs du catalyseur pour former des produits de réaction. Si les conditions optimales de fonctionnement sont atteintes, les produits formés lors de la dégradation d'espèces organiques sont du dioxyde de carbone, de l'eau et des composés inorganiques.

I.4.1.6. Désorption des produits

Les produits formés, au cours de l'activité photocatalytique, se désorbent et libèrent l'accès pour l'espèce à transformer. La vitesse de réaction de désorption dépend directement du recouvrement de la surface.

I.4.1.7. Synthèse

La photocatalyse en présence d'une phase gaz polluée peut donc être représentée de manière globale par la Figure I.9.

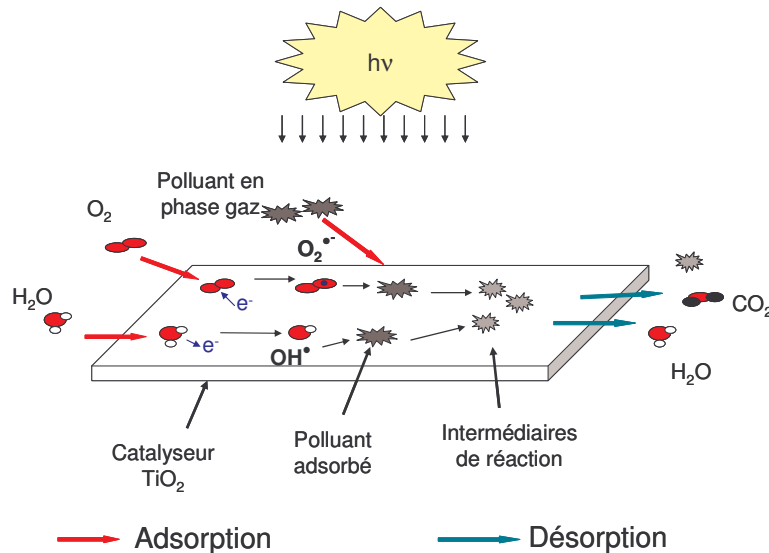
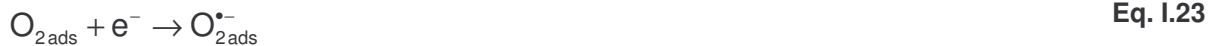


Figure I.9 : Schéma global de la photocatalyse

Dans le cas de la photocatalyse sur TiO_2 , le catalyseur est activé par un rayon d'énergie $h\nu$. Des paires trou/électron sont ainsi générées et réagissent avec des accepteurs d'électrons O_2 (Eq. I.23) et des donneurs d'électrons H_2O (Eq. I.24) adsorbés à la surface.



Le polluant adsorbé réagit avec les molécules réactives (OH^{\bullet} , $\text{O}_2^{\bullet-}$) pour former des intermédiaires qui réagiront eux-mêmes pour arriver jusqu'à la minéralisation si les conditions optimales sont remplies. Le polluant peut aussi directement agir avec les trous [Ishibashi et al., 2000]. Les produits formés sont enfin désorbés de la surface du catalyseur.

I.4.2. Principaux paramètres

I.4.2.1. Le catalyseur

Le catalyseur majoritairement utilisé en photocatalyse est le dioxyde de titane. Le TiO_2 cristallise principalement dans trois structures allotropiques [Le Roux et Glasser, 1997]

- ☞ Rutil : Le rutil a un réseau tétraédrique de cations. Des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre TiO_6 partage une arête commune et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent, avec un arrangement de contact cation - anion - cation. Bien que le rutil soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de Ti^{3+} , la conductivité électrique peut être induite *via* des interactions cation - cation ou Ti^{3+} - anion - Ti^{4+} [Grant, 1959].

- ☞ Anatase : L'anatase est une structure tétraédrique allongée [Cromer et Herrington, 1955] avec des octaèdres d'oxygène irréguliers, mais les distances Ti-O (1,917 Å de moyenne) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutil.
- ☞ Brookite : La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures.

D'autres structures non stœchiométriques du type TiO_{2-x} ou TiO_{2+x} existent comme par exemple le TiO_2 cotunnite synthétisé à haute pression, un des matériaux cristallins les plus durs connus. Cependant, seules les phases rutil, anatase et brookite sont utilisées dans les applications photocatalytiques car elles semblent être les formes les plus actives pour cette application.

I.4.2.2. L'irradiation UV

L'influence de la longueur d'onde d'irradiation du catalyseur dépend principalement du spectre d'absorption UV-visible du catalyseur avec un seuil correspondant à l'énergie de la bande interdite. En ce qui concerne le TiO_2 , l'énergie de la bande interdite varie en fonction de la forme cristalline (pour la phase rutil, $E_G = 3,0$ eV et pour l'anatase, $E_G = 3,2$ eV) [Mills et Le Hunte, 1997].

Ainsi, pour pouvoir créer des paires lacune – électron, l'énergie lumineuse doit être suffisante et d'une longueur d'onde inférieure à :

$$\lambda \leq \frac{N \times h \times c}{E_G} \quad \text{Eq. I.25}$$

Où λ est la longueur d'onde (m), N le nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), h la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$), c la vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$) et E_G l'énergie de bande interdite (bandgap) (J.mol^{-1}).

Dans le cas du TiO_2 anatase, la longueur d'onde du rayon lumineux doit donc être inférieure à 390 nm. Par conséquent, il est nécessaire de se placer dans un domaine de longueur d'onde ultraviolet. En dehors de ce domaine de longueur d'onde inférieur à 400 nm, aucune activation du TiO_2 ne peut avoir lieu.

Par conséquent, la vitesse de dégradation des composés organiques volatils est directement liée à ce domaine bien précis de longueur d'onde.

Le rendement quantique est un paramètre qui représente bien l'efficacité du procédé de photocatalyse. Il peut largement varier selon la nature du catalyseur, les conditions expérimentales et surtout en fonction de la nature de la réaction considérée. La connaissance de ce paramètre permet ainsi de comparer l'activité de plusieurs catalyseurs

dans les mêmes conditions, d'estimer la faisabilité de différentes réactions et de calculer le rendement énergétique du procédé et le coût correspondant.

En phase liquide, lors d'études sur l'influence du flux lumineux, il a été observé une dépendance linéaire de la vitesse de dégradation en fonction du flux lumineux (donc un rendement quantique constant) pour des flux modérés [Trillas et al., 1995]. Par contre, pour un régime intermédiaire, la vitesse de dégradation est proportionnelle à $\Phi^{1/2}$ [Meng et al., 2002]. Cette évolution est résumée sur la Figure I.10.

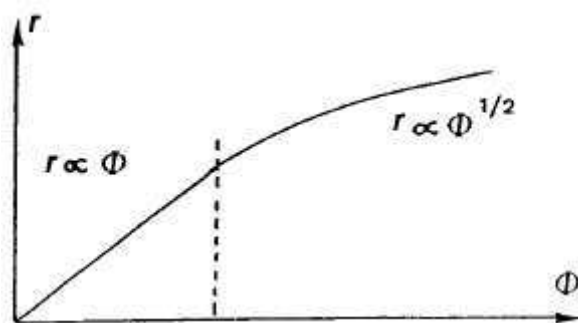


Figure I.10 : Variation de la vitesse de dégradation en fonction du flux lumineux [Hermann, 1995]

I.4.2.3. Paramètres cinétiques

Le polluant influence la dégradation par sa nature même : de l'affinité qu'il a avec le TiO_2 , des réactions de surface qui peuvent avoir lieu. Néanmoins, une grande majorité de COV est dégradée par la photocatalyse sur TiO_2 [Alberici et Jardim, 1997] [Blake, 1994, 1995, 1996, 1999, 2001] [Demeestere et al., 2007].

I.4.2.3.1. Concentration du polluant

D'une manière générale, plus la concentration est élevée, plus l'adsorption du composé sera importante. Cependant, la vitesse de dégradation r dépend schématiquement de la concentration C à une puissance α (ordre apparent de la réaction par rapport au réactif). Par exemple, un ordre 0 signifie que la concentration n'a aucune influence sur la vitesse de dégradation alors que pour un ordre 1 apparent, elle est proportionnelle à la concentration. L'évolution de la vitesse de dégradation en fonction de la concentration la plus communément rencontrée est représentée sur la Figure I.11.

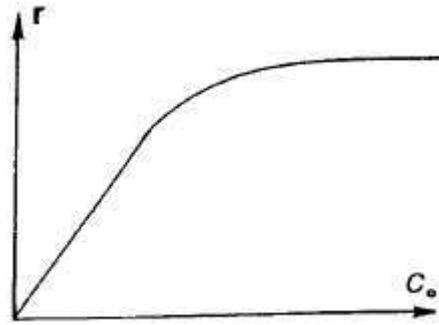


Figure I.11 : Influence de la concentration sur la vitesse de dégradation [Hermann, 1995]

Plus précisément, la vitesse de la réaction dépend du taux de recouvrement Θ de l'espèce réactive qui dépend de la concentration. Dans le domaine de la photocatalyse utilisant TiO_2 , il est communément observé que la vitesse de dégradation des COV suit le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood [Sauer et Ollis, 1996] [Raillard et al., 2004] [Peral et Ollis, 1992] [Alberici et Jardim, 1997] c'est à dire que la vitesse r est proportionnelle au taux de recouvrement Θ qui selon Langmuir s'exprime de la manière suivante :

$$r = k \times \Theta \quad \text{avec} \quad \Theta = \frac{K_{\text{ads}} C}{1 + K_{\text{ads}} C} \quad \text{Eq. I.26}$$

où r vitesse de dégradation ($\text{mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), k la constante de vitesse ($\text{mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), Θ taux de recouvrement, K_{ads} est la constante d'adsorption ($\text{m}^3.\text{mg}^{-1}$) et C la concentration du composé (mg.m^{-3}).

Θ dépend également de la concentration des autres composés présents qui peuvent entrer en compétition d'adsorption avec le COV à la surface du TiO_2 . Considérant toutes les espèces (j) en présence, chaque espèce (i) possède un taux de recouvrement [Villermux, 1993] :

$$\Theta_i = \frac{K_i C_i}{1 + \sum_j K_j C_j} \quad \text{Eq. I.27}$$

I.4.2.3.2. Humidité

En phase liquide, l'eau est en large excès à la surface de catalyseur. Elle n'a donc pas d'influence relative sur la vitesse de réaction. Cependant, en phase gazeuse, l'air étant utilisé comme gaz vecteur, le taux d'humidité joue un rôle fondamental car l'eau va régir le taux de formation de radicaux hydroxyles à la surface du TiO_2 . En effet, de nombreux auteurs ont pu observer une augmentation de la conversion des polluants avec l'augmentation de la teneur en vapeur d'eau. [Hager et al., 2000] [Coronado et al., 2003]. Cependant, elle peut aussi

avoir un effet inhibiteur sur la conversion du composé cible. Ce phénomène a été observé par [Obee et Brown, 1995] pour la conversion du toluène. L'adsorption de l'eau sur le TiO_2 semble suivre le modèle de Langmuir [Zorn et al., 1999] [Yu et al., 2006].

I.4.2.3.3. Température

Compte tenu de l'activation photonique, le procédé de dégradation photocatalytique ne nécessite pas d'apport énergétique calorifique. L'énergie d'activation est très faible, de l'ordre de quelques kilojoules par mole [Herrmann, 1995]. Lorsque la température est faible, de l'ordre de 0°C , l'énergie d'activation augmente et devient équivalente à l'énergie de désorption des produits. L'adsorption étant une réaction exothermique, à faible température le taux de recouvrement Θ tend vers 1. L'étape limitante est alors la désorption. Par contre, lorsque la température est supérieure à 70°C , l'énergie d'activation diminue et devient "négative" car la vitesse de dégradation diminue de façon notable. L'étape limitante est alors l'adsorption des réactifs sur le catalyseur [Vorontsov et al., 1999].

Ainsi, la plage de température optimale de ce procédé se situe entre 20°C et 80°C , ce qui présente l'avantage de travailler à des températures ambiantes. De plus dans ces conditions, la température semble avoir très peu d'influence sur la vitesse de réaction. Il n'est donc pas nécessaire d'apporter un surplus d'énergie (Figure I.12).

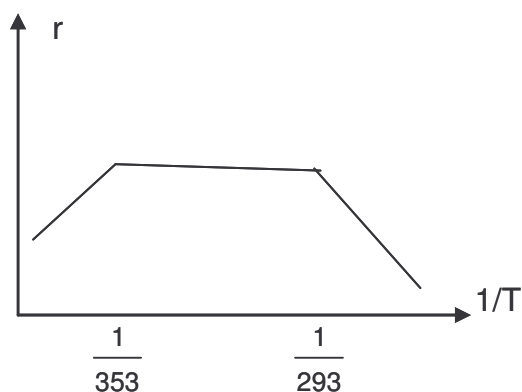


Figure I.12 : Influence de la température sur la vitesse de dégradation [Herrmann, 1999]

I.4.3. Mise en œuvre du catalyseur et du réacteur

I.4.3.1. Le catalyseur

Le TiO_2 se présentant sous forme de poudre, l'utilisation en lit fixe semble naturelle. Cependant, cette configuration semble difficilement réalisable en milieu industriel, du fait de l'impossibilité d'irradier efficacement une épaisseur supérieure à 5 mm [Peral et Ollis, 1997]. Une alternative possible est la pratique du lit fluidisé qui permet un éclaircissement plus homogène du dioxyde de titane. Cependant, les caractéristiques du TiO_2 ne sont pas

suffisantes pour une bonne fluidisation. Le TiO_2 est classé dans le groupe C de Gelbart [Kunii et Levenspiel, 1990] cité par [Lim et al., 2000]. Ainsi, le dépôt du catalyseur sur un support s'est imposé comme le moyen le plus approprié de mise en œuvre du TiO_2 pour le traitement photocatalytique d'effluents [Pozzo et al., 1997]. Il permet une irradiation optimale et une facilité de manipulation.

Deux voies d'immobilisation du catalyseur sur support ont été explorées :

- ☞ la fixation de la poudre de TiO_2 par traitement thermique ou à l'aide d'un liant,
- ☞ sa génération in situ en surface à partir d'un précurseur de type Titanium Tetraisopropoxide (TTIP) [El Sheikh et al., 2004].

Le support est aussi un paramètre important de l'immobilisation du catalyseur. Le verre est un support privilégié car il transmet les radiations ultraviolettes. Il permet une mise en œuvre directement sur les parois du réacteur [Keller et al., 2003] ou alors sur des billes [Wang et al., 1998] et des ressorts en verre [Chen et al., 2001]. D'autres supports ont été également étudiés tels que l'acier inoxydable [Byrne et al., 1998], le papier [Raillard et al., 2004].

Les études ont aussi porté sur des supports associant le dioxyde de titane et un adsorbant, permettant ainsi une synergie lors de la dégradation.

I.4.3.2. Le réacteur photocatalytique

Depuis l'essor de la photocatalyse en thème de recherche, de nombreux types réacteurs ont été testés.

I.4.3.2.1. Les réacteurs annulaires

Il s'agit de réacteurs où la lampe est généralement placée entre deux cylindres concentriques où circule le flux gazeux. Le catalyseur est placé dans l'espace annulaire et peut être directement déposé sur les parois, sur un support [Pillai et Sahle-Demessie, 2002] ou bien encore en lit fluidisé [Chiovetta et al., 2001]. Cette configuration a pour principal avantage de rentabiliser au maximum le flux de photons émis par la lampe.

I.4.3.2.2. Les réacteurs monolithiques en nid d'abeille

Ils sont constitués d'une structure percée de canaux parallèles ayant un diamètre interne de l'ordre du millimètre. Le catalyseur est déposé sur les parois en film mince. Cette configuration limite les pertes de charge et maintient un rapport surface de contact et volume élevé [Sauer et Ollis, 1996]. Un exemple de cette configuration est le réacteur employé par Hossain et al. [1999] illustré sur la Figure I.13.

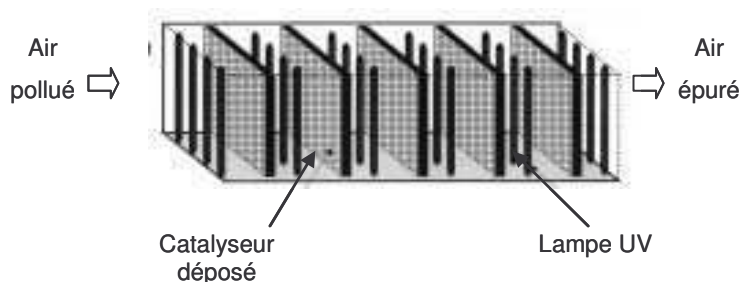


Figure I.13 : Réacteur monolithique à nid d'abeille [Hossain et al., 1999]

1.5. Couplage adsorption photocatalyse

1.5.1. Etat de l'art

La plupart des dégradations de composés suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Les vitesses de dégradation sont fonction du taux de recouvrement. Ainsi, plus la surface offerte pour la fixation des polluants est grande, meilleure est l'efficacité. C'est pourquoi l'association avec un adsorbant semble être une voie intéressante d'optimisation du procédé. Certains auteurs ont d'ores et déjà montré que le taux de photodégradation des polluants cibles diminue lorsqu'on augmente la concentration et les débits des polluants, car une plus faible fraction de ces polluants est alors adsorbée [Benoit-Marquié et al., 2000].

La combinaison du photocatalyseur TiO_2 avec des adsorbants comme le charbon actif semble donc entraîner une efficacité photocatalytique plus importante (travaux sur NO , SO_2 et les BTEX de Ao et Lee [2003] et de Yoneyama et Torimoto [2000]). L'adsorbant crée un environnement de concentration élevée en substances organiques pour le TiO_2 , de ce fait le taux de photodégradation est amélioré. Les composés organiques sont oxydés à la surface du catalyseur où ils sont adsorbés ; les composés intermédiaires sont également adsorbés puis de nouveau oxydés [Yoneyama et Torimoto, 2000] [Ao et Lee, 2004]. Selon les auteurs, les intermédiaires toxiques, s'ils sont formés, ne sont pas relâchés dans l'atmosphère, ce qui préviendrait d'une éventuelle pollution secondaire. Enfin, tant que les substances adsorbées sont converties en CO_2 , les capacités d'adsorption du média pour les composés organiques sont ainsi préservées, ce qui assurerait une durée de vie des installations importante [Ao et Lee, 2003].

Cependant, d'autres études ont montré que l'association adsorbant- TiO_2 ne donne pas toujours des meilleurs résultats par rapport à du dioxyde de titane seul. Par exemple, un dépôt de TiO_2 sur verre présente de meilleurs résultats de dégradation qu'un dépôt sur zéolite pour la dégradation du pesticide propoxur en milieu aqueux [Lu et al., 1999]. De même, la dégradation de l'acide butyrique est plus faible pour un média associant du TiO_2 et de la zéolite que pour un média avec du TiO_2 seul [Vallet, 2006]. Thevenet et al. [2005] ont

suggéré que la zéolite ne possède pas les caractéristiques nécessaires pour servir de support au TiO_2 .

I.5.2. Mise en œuvre

Pour une application en phase gazeuse, le couplage adsorption et photocatalyse a été essentiellement mis en œuvre pour le traitement de l'air intérieur. Shiraishi et al., [2003] ont étudié un système couplant un filtre d'adsorbant à un module de photocatalyse ($V = 90\text{L}$). Les polluants sont piégés sur l'adsorbant, désorbés thermiquement puis dégradés par photocatalyse. Le système a été testé dans une pièce de 10 m^3 pour traiter un flux gazeux contenant du formaldéhyde à une concentration de $0,625\text{ mg.m}^{-3}$.

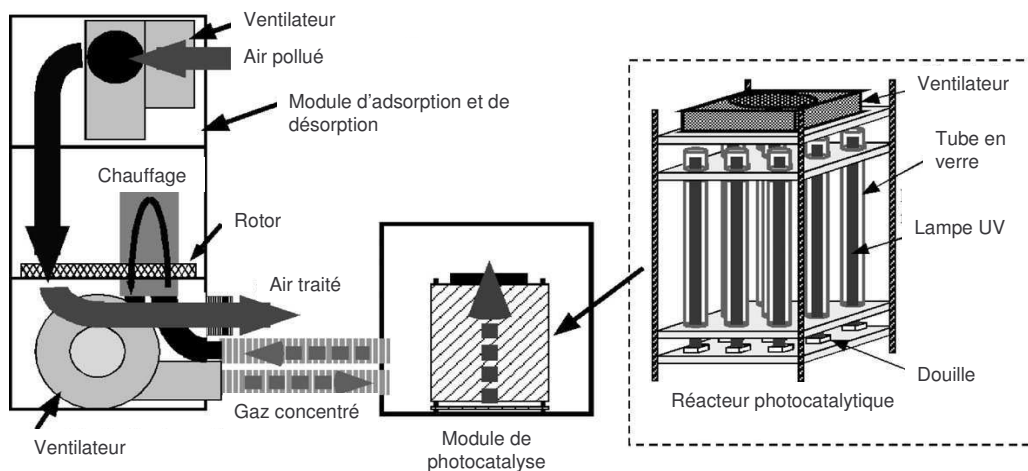


Figure I.14 : Système couplant adsorption et photocatalyse développé par Shiraishi et al., [2003]

L'étape d'adsorption s'effectue sur une roue rotative et a pour but de concentrer l'effluent entrant dans le module de photocatalyse.

Ao et Lee [2004] ont aussi étudié le couplage charbon actif et TiO_2 pour traiter un air intérieur pollué au monoxyde d'azote et au toluène. Leur module de traitement d'air est constitué d'un filtre charbon actif, d'un filtre HEPA et d'un filtre TiO_2 ou charbon actif / TiO_2 . La configuration pour chaque filtre est un fonctionnement en flux traversant. Le système de traitement est placé dans une enceinte de $2,38\text{ m}^3$ avec des concentrations en NO et toluène de $0,25\text{ mg.m}^{-3}$ et $8,2\text{ mg.m}^{-3}$ respectivement. L'utilisation du filtre charbon actif / TiO_2 permet de d'améliorer le rendement de conversion du NO à 97% tandis qu'il est de 84% avec un média de TiO_2 seul et semble que la formation de NO_2 soit moins élevée en utilisant un média mixte.

1.6. Conclusion

Cette synthèse bibliographique a permis d'aborder la problématique du traitement des Composés Organiques Volatils et plus particulièrement des odeurs. Les composés odorants sont détectés, pour certains, à de très faibles concentrations par le nez humain. Selon la loi de puissance de l'intensité d'odeur, un bon rendement de dégradation chimique peut avoir peu de conséquence sur l'abattement de l'odeur. Un traitement approprié est donc recommandé pour l'élimination des composés odorants. Parmi les techniques de traitement existantes, une voie intéressante semble être le couplage de l'adsorption, technique bien connue de transfert de la phase fluide vers la phase solide, et la photocatalyse, une technique émergente de destruction des composés, pour le traitement des COV faiblement concentrés. L'adsorbant pourrait permettre le piégeage du polluant qui serait ensuite dégradé par le photocatalyseur.

Le prochain chapitre s'attardera sur la problématique industrielle et les différentes techniques employées lors de cette étude.

II. Contexte expérimental et industriel

Ce chapitre présente les outils employés lors de cette étude. Il développe notamment les techniques analytiques, le dispositif expérimental du laboratoire ainsi que les données sur les prélèvements effectués chez l'industriel afin de fixer les conditions de travail pour reproduire au mieux lors de l'étude expérimentale les conditions rencontrées sur le terrain.

II.1. Techniques d'échantillonnage

Lors de cette étude, des prélèvements en milieu atmosphérique et en flux canalisé ont été effectués. Plusieurs modes d'échantillonnage en phase gazeuse ont été nécessaires.

II.1.1. Prélèvement en air ambiant

Pour caractériser les effluents, des campagnes de prélèvement sur site ont été menées. Etant donné que les composés odorants peuvent être ressentis à très faibles concentrations dans les locaux de la société, la technique d'échantillonnage choisie est la concentration sur cartouche d'adsorbant (Figure II.1). Nous avons utilisé deux techniques de prélèvement : la micro pompe manuelle et le « Smart Automatic Sampling System » (SASS) développé par TERA Environnement. Dans le premier cas, la pompe et le débitmètre massique sont connectés en aval de la cartouche d'adsorbant de telle sorte que l'air prélevé ne passe pas au travers du corps de la pompe avant d'être échantillonné. Le SASS repose sur le même principe que pour un prélèvement par micro pompe mais il permet de réaliser de multiples prélèvements sans nécessité d'opérateur lorsqu'il est programmé. Ces techniques permettent de maîtriser le volume de gaz échantillonné.

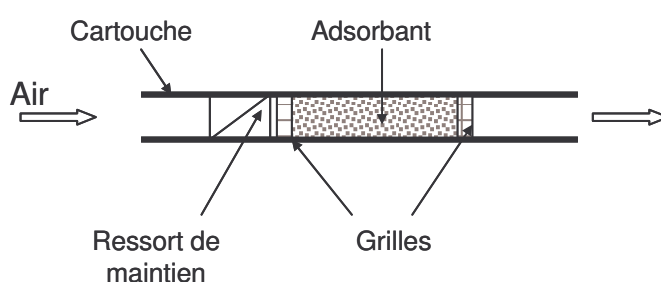


Figure II.1 : Schéma d'une cartouche d'adsorbant

L'adsorbant le plus employé jusqu'à présent est le TENAX TA. Il permet de piéger des molécules constituées de chaînes de carbone comprises entre C_5 et C_{20} . Il ne s'agit pas du meilleur adsorbant. En fait, il n'existe pas d'adsorbant universel mais le TENAX permet le piégeage et la restitution analytique d'un large éventail de composés. Son faible caractère

hydrophile et sa bonne stabilité en température lui confèrent une vaste gamme d'applications.

II.1.2. Prélèvement en sortie de procédé d'estérification

Les concentrations en sortie de réacteur sont supposées être beaucoup plus importantes que dans l'air ambiant du bâtiment. Ainsi, le choix de prélèvement par sac Tedlar a été privilégié. Il s'agit de sac d'une contenance de 10 L placé en sortie de canalisation. Le remplissage est assuré par le flux d'air du procédé. Le débit et le temps de prélèvement déterminent le volume échantillonné.

II.2. Techniques analytiques

Au cours du travail en laboratoire et lors des prélèvements effectués à Naturamole, différentes techniques analytiques ont été employées afin d'analyser et quantifier les composés présents en phase gazeuse. La présentation des outils analytiques sera détaillée suivant les techniques utilisées.

II.2.1. Chromatographe en phase gazeuse

La séparation et la détection des composés organiques volatils ont été réalisées à l'aide d'un chromatographe PERKIN ELMER 8500 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). L'injection est réalisée à l'aide d'une boucle d'injection dont le volume a été adapté au composé étudié. Lors de l'étude de la dégradation de l'hexanoate d'éthyle, il est de 0,5 mL alors que pour l'étude sur l'éthanol, il est de 0,1 mL. Dans les deux cas, la colonne employée est une colonne capillaire HP 1 (30 m * 0,25 mm * 1,0 µm) et le gaz vecteur est de l'hélium. Le Tableau II.1 présente les conditions analytiques employées pour les deux composés étudiés lors de cette étude.

Tableau II.1 : Conditions pour le chromatographe

	Ethanol	Hexanoate d'éthyle
Volume boucle d'injection (mL)	0,1	0,5
Pression colonne (psi)	13,5	23,2
Température four (°C)	30	150
Température détecteur (°C)	250	250

II.2.2. Suivi de la concentration en COV Totaux

Pour le suivi des courbes de perçage, un Photo Ionisation Detector (PID) est utilisé. Cet appareillage s'articule autour de deux constituants essentiels : une lampe et une chambre

d'ionisation. Les photons émis par la lampe ionisent les molécules de gaz entrant dans la chambre d'ionisation. Les ions obtenus sont recueillis par l'intermédiaire d'électrodes. Le courant I alors généré est proportionnel à la concentration du composé (C_i) constituant l'échantillon ionisé. Ainsi lorsque le gaz à analyser est constitué de plusieurs composés, l'intensité générée I_{tot} correspond à la somme des réponses d'intensité de chaque constituant (Eq. II.1).

$$I_{\text{tot}} = \sum_i I_i \quad \text{Eq. II.1}$$

Lors des essais, un PID RAEGuard a été utilisé pour la mesure du composé étudié. Il est équipé d'une lampe Ultraviolet d'une énergie de 10,6 eV. La concentration (C_{iso}) est donnée en équivalent d'isobutylène. Il est alors possible d'obtenir la concentration du composé étudié (C_i) à l'aide d'un facteur de correction (a_i) (Eq. II.2).

$$C_{\text{iso}} = \sum_i a_i \times C_i \quad \text{Eq. II.2}$$

Le PID est utilisé lors de la phase d'adsorption. Il permet le suivi de la concentration d'un composé seul. Lors de la photocatalyse, les intermédiaires réactionnels sont aussi détectés. Le signal correspond, dans ce cas, aux COV totaux.

II.2.3. Analyse par identification GC/MS

L'identification des intermédiaires de réaction, dans le cadre des essais de photodégradation, et des composés présents sur le site industriel a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Etant données les faibles concentrations, les composés recherchés sont, tout d'abord, concentrés sur des cartouches contenant 200 mg de TENAX et désorbés ensuite thermiquement par un Désorbeur Thermique Automatisé (TurboMatrix ATD de PerkinElmer). Le chromatographe utilisé est un AutoSystem XL de PerkinElmer équipé d'une colonne capillaire PE-5MS. Les paramètres d'analyses sont regroupés dans le Tableau II.2 :

Tableau II.2 : Conditions d'analyse

Thermodésorption	Température de désorption	300 °C
	Durée de désorption	10 min
	Piège secondaire	Adsorbant : TENAX Flash thermique -30 à 300 °C Piège à 300 °C pendant 5 min
Chromatographie	Programmation du four	40 °C pendant 7 min 5 °C / min jusqu'à 200 °C 200 °C pendant 2 min
		Perkin Elmer PE-5MS Longueur 50 m Diamètre 0,25 mm ID Epaisseur 1 µm
		Hydrogène Débit : 1 mL / min
	Gaz vecteur	
Détection en « full scan »	Balayage en masse (m/z)	29 - 330
	Scan time	0,5 s
	Interscan delay	0,03 s
	Impact Electronique	70 eV
	Température source	180 °C
	Durée analyse	29 min

II.3. Montage expérimental

Afin d'étudier la dégradation des COV par photocatalyse associée à l'adsorption, le montage expérimental suivant a été mis en place (Figure II.2). La conception et la réalisation d'une partie de l'installation reposent sur les travaux de la thèse réalisée au Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers de l'INPG par Nguyen Dinh An [2001]. Le dispositif expérimental est articulé en plusieurs parties distinctes :

- ☞ Un circuit de préparation de l'effluent gazeux,
- ☞ Un réacteur permettant d'étudier les phénomènes d'adsorption et de photocatalyse,
- ☞ Un équipement analytique pour l'analyse en ligne du mélange gazeux.

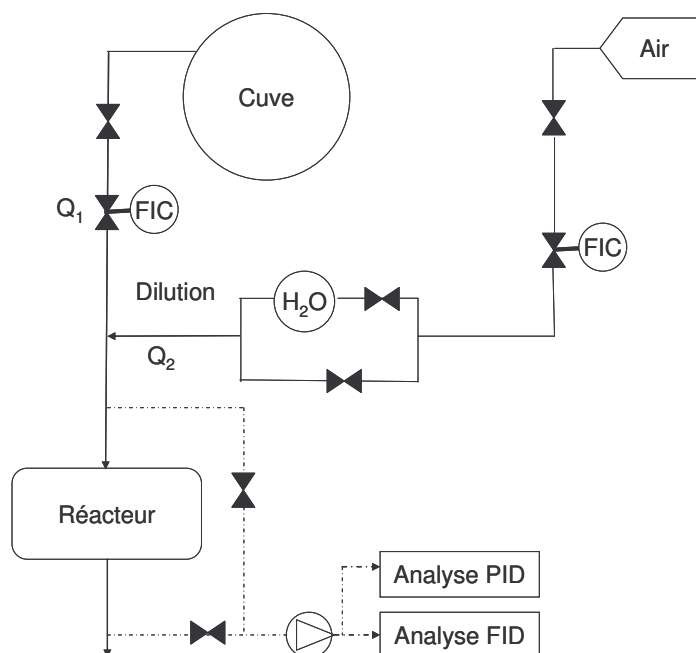


Figure II.2 : Schéma d'ensemble de l'installation

II.3.1. Génération du flux gazeux

L'étude ayant eu lieu en milieu gazeux, le gaz porteur est de l'air fourni par un compresseur à une pression de 6 bars. Cet air est ensuite purifié et séché par l'intermédiaire d'un filtre de charbon actif et d'un dessiccateur. Le dispositif de préparation de l'effluent se scinde en deux parties :

- ☞ Un circuit de préparation de l'effluent concentré,
- ☞ Un circuit de dilution.

II.3.1.1. Circuit de préparation de l'effluent concentré

Une cuve en acier inoxydable ($V_{\text{cuve}} = 168 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$) est utilisée pour générer l'effluent concentré. Elle est équipée d'un système d'injection par septum et d'un manomètre afin de pouvoir mesurer la pression régnant au sein de la cuve (Figure II.3).

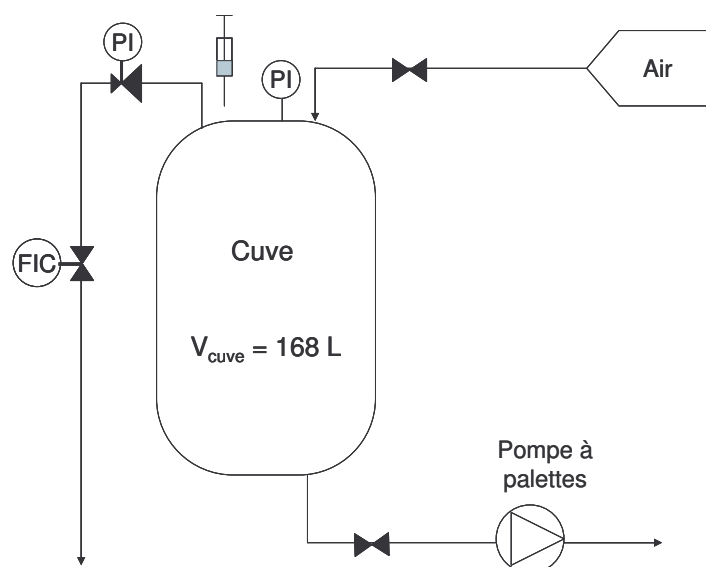


Figure II.3 : Schéma de la préparation de l'effluent concentré

Le protocole de préparation de l'effluent concentré est le suivant : la cuve est préalablement mise en dépression à l'aide d'une pompe à palette. L'injection d'un volume connu de polluant liquide est alors réalisée par micro seringue à travers le septum. Le polluant est ainsi vaporisé. La cuve est ensuite mise sous pression ($3\text{-}5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) avec de l'air comprimé propre et sec. Une période de stabilisation de concentration de l'air à l'intérieur de la cuve, de deux heures pour l'éthanol et de douze heures pour l'hexanoate d'éthyle, est respectée avant chaque expérimentation. La cuve est balayée à l'air propre entre chaque manipulation afin de la nettoyer.

II.3.1.2. Circuit de dilution d'air

Un circuit d'air permet de diluer en continu l'effluent gazeux concentré issu de la cuve de préparation et obtenir ainsi un effluent gazeux aux concentrations et débit désirés (Figure II.4).

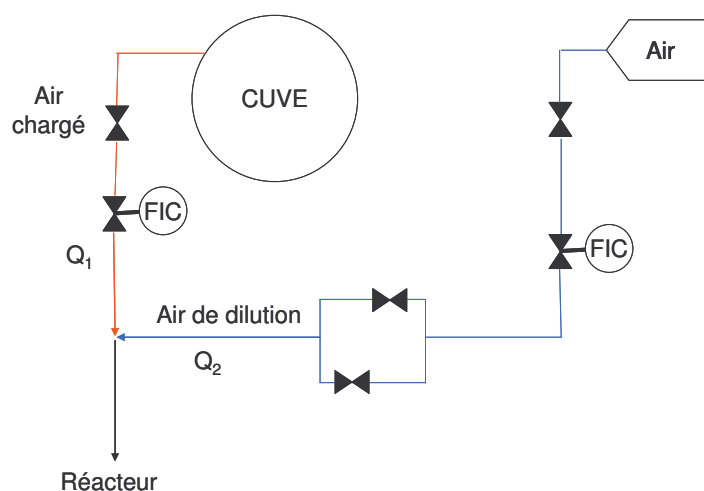


Figure II.4 : Schéma de la préparation de l'effluent gazeux

Le débit volumique de l'effluent gazeux est contrôlé par deux débitmètres massiques (FIC pour Flow Indicator Controller). Le premier est placé en sortie de la cuve de préparation de l'effluent (Q_1). Le second règle l'air de dilution (Q_2) issu du compresseur. Le débit volumique à l'entrée du photoréacteur s'exprime :

$$Q = Q_1 + Q_2 \quad \text{Eq. II.3}$$

Un barboteur contenant de l'eau déminéralisée permet d'humidifier l'effluent gazeux. Pour un meilleur mélange, le flux de dilution et l'effluent concentré sont introduits dans une chambre d'homogénéisation.

II.3.1.3. Concentration dans l'effluent

La concentration C_{cuve} dans la cuve de préparation de volume V_{cuve} peut être reliée au volume de composé liquide injecté V_{liq} à la condition que la totalité du polluant soit sous forme gazeuse :

$$C_{\text{cuve}} = \frac{\rho_{\text{liq}} \times V_{\text{liq}}}{V_{\text{cuve}} \times \frac{P_{\text{max}}}{P_{\text{atm}}}} \quad \text{Eq. II.4}$$

avec P_{max} : la pression initiale au sein de la cuve (Pa)

P_{atm} : la pression atmosphérique (Pa)

ρ_{liq} : la masse volumique du composé liquide (kg.m^{-3})

Les volumes liquides injectés en éthanol sont inférieurs ou égaux à 1 mL, pour l'hexanoate d'éthyle, ils sont inférieurs ou égaux à 600 μL .

Après dilution avec de l'air propre, la concentration de l'effluent gazeux entrant dans le photoréacteur C_0 s'écrit :

$$C_0 = C_{\text{cuve}} \times \frac{Q_1}{Q} = \frac{\rho_{\text{liq}} \times V_{\text{liq}} \times P_{\text{atm}} \times Q_1}{V_{\text{cuve}} \times P_{\text{max}} \times Q} \quad \text{Eq. II.5}$$

Les concentrations en éthanol et en hexanoate d'éthyle dans le flux gazeux sont stables et répétables, quelles que soient les concentrations utilisées dans les gammes 0 - 150 mg.m⁻³ pour l'hexanoate d'éthyle et 0 - 500 mg.m⁻³ pour l'éthanol, en sortie du système de génération d'atmosphère. Deux exemples de variation de la concentration C_0 en éthanol et hexanoate d'éthyle sont représentés sur la Figure II.5. Ils ont été réalisés dans des conditions identiques pour chaque composé.

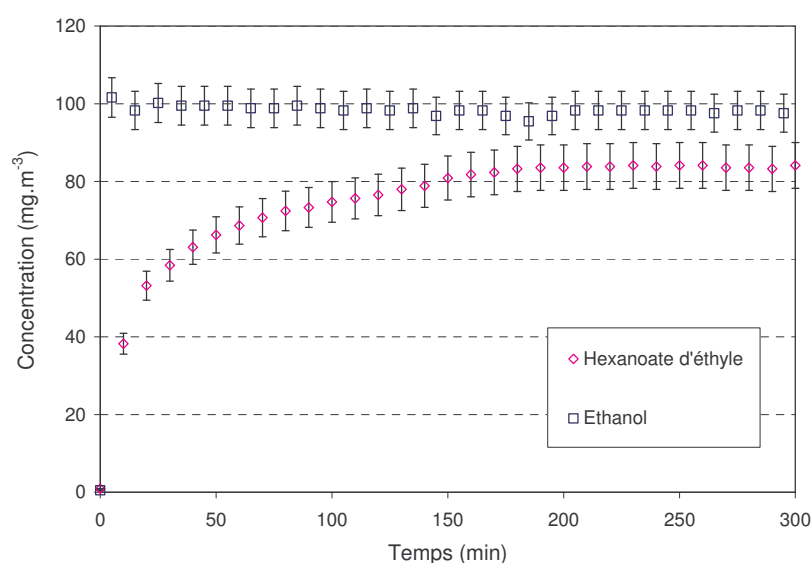


Figure II.5 : Evolution de la concentration C_0 en hexanoate d'éthyle et en éthanol en fonction du temps ($C_0 = 100 \text{ mg.m}^{-3}$; HR < 5%)

La stabilisation de la concentration en éthanol dans la phase gazeuse est atteinte en quelques minutes alors que celle de l'hexanoate d'éthyle est atteinte en 3 heures environ. Cette différence de durée de régime transitoire est attribuée à la volatilité des deux composés. En effet, les tensions de vapeur de l'hexanoate d'éthyle et de l'éthanol sont respectivement de 110 Pa et 5866 Pa à 20°C. La faible volatilité de l'hexanoate d'éthyle explique de plus l'écart de 15% entre la valeur de concentration recherchée et celle obtenue dans la phase gazeuse.

II.3.2. Réacteurs

Pour les expérimentations, deux réacteurs ont été utilisés : un simple porte-filtre afin d'effectuer des essais préliminaires, et un réacteur conçu pour réaliser des expérimentations en flux continu.

II.3.2.1. Porte filtre

Pour effectuer les essais préliminaires, le choix a été fait de travailler avec un « photoréacteur » réalisé à l'aide d'un porte-filtre transparent de diamètre $D = 3,2$ cm. Des mesures au spectrophotomètre ont montré que le matériau du porte-filtre (polymère inconnu) réagissait faiblement aux UV comme le montre la Figure II.6 représentant l'absorbance du polymère en fonction de la longueur d'onde. Au cours de la manipulation de photocatalyse, le porte-filtre s'opacifie, cependant l'absorption des UV par le matériau du porte-filtre, initialement quasiment nulle, n'est pas modifiée de façon significative. Toutefois, l'utilisation de chaque porte-filtre a été limitée à quelques essais (2 ou 3) de photocatalyse d'une demi-journée.

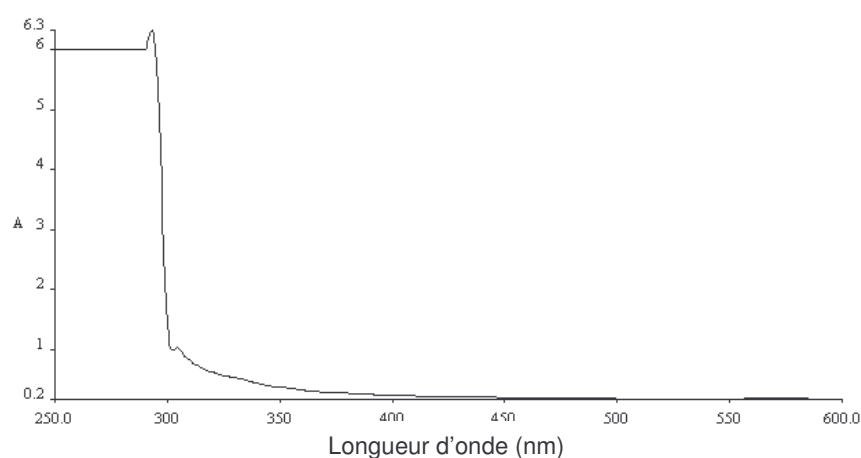


Figure II.6 : Spectre d'absorption du polymère constituant le porte-filtre avant utilisation

II.3.2.2. Le photoréacteur

II.3.2.2.1. *Présentation*

Le réacteur, employé pour les expérimentations de photodégradation, a été conçu pour des essais en laboratoire et dimensionné à partir des essais préliminaires. Il s'agit d'un réacteur en acier inoxydable surmonté d'un hublot en pyrex dans le but de pouvoir illuminer le média (Figure II.7). Ce réacteur permet de travailler en flux traversant, c'est-à-dire que le flux doit traverser le média lors de la photocatalyse. Il permet deux configurations possibles : une à co-courant de flux de polluant et de photons, l'autre à contre-courant.

Son diamètre interne est de 2,2 cm pour un volume d'environ 25 mL et il est équipé d'ailettes afin de mieux évacuer la chaleur produite lors de réactions exothermiques. Son schéma constructeur est donné en annexe 1. Le refroidissement est assuré par un flux d'air généré par la ventilation de l'enceinte à l'intérieur de laquelle est placé le réacteur. L'enceinte permet aussi de fonctionner en condition d'obscurité afin de pouvoir réaliser des expérimentations d'adsorption sur les médias contenant le photocatalyseur. Ainsi lors des

expérimentations de photocatalyse, le catalyseur est seulement activé par les photons émis par la lampe UV.

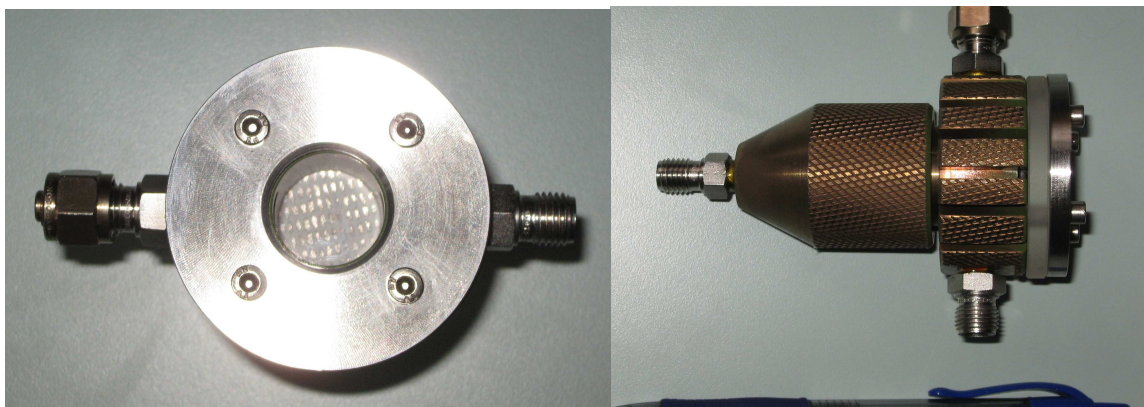


Figure II.7 : Photographies du réacteur de photocatalyse

II.3.2.2.2. Hydrodynamique

Pour aboutir à une description des phénomènes d'écoulement et de mélange des réacteurs réels, il est souvent intéressant de pouvoir les modéliser par l'association de réacteurs idéaux. Afin d'évaluer à quel type de réacteur idéal notre système peut être comparé, une distribution des temps de séjour $E(t_s)$ des molécules à l'intérieur du réacteur est réalisée par injection-échelon d'un traceur. La Figure II.8 présente l'évolution du rapport C/C_0 en éthanol pour trois échelons de différentes concentrations réalisés sur le système réacteur – analyse qui correspond à la réponse F de Danckwerts (Eq. II.6).

$$F(t) = \int_0^t E(t_s) dt_s \quad \text{Eq. II.6}$$

Avec F réponse à une injection-échelon, t_s temps de séjour, $E(t_s)$ distribution des temps de séjour.

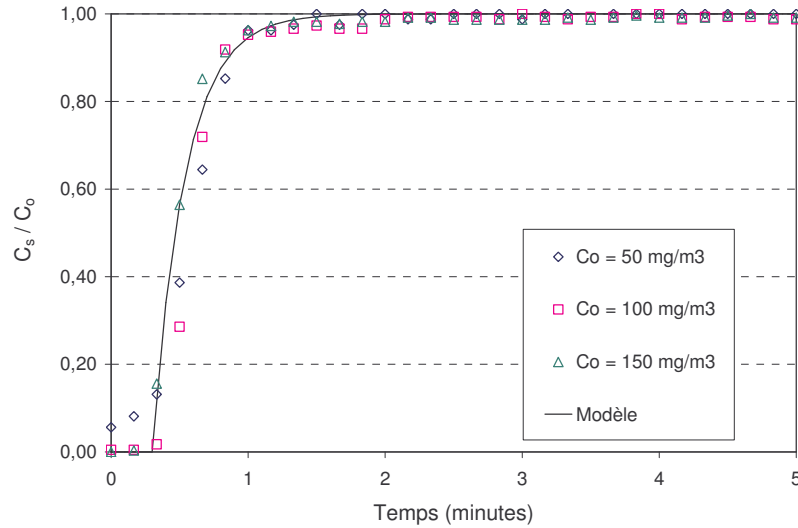


Figure II.8 : Etude de l'hydrodynamique du système Réacteur – Analyse

Le début de la courbe laisse supposer qu'il existe un retard pur d'une vingtaine de secondes qui est caractéristique d'un réacteur piston. En effet, la réponse à un échelon unité est un échelon décalé du temps τ_{RP} suivant l'équation Eq. II.7.

$$F(t_s) = H(t_s - \tau_{RP}) \quad \text{Eq. II.7}$$

Avec H fonction-échelon unité de Heaviside

La seconde partie de la courbe suppose un mélange parfait des molécules au sein du réacteur qui peut être caractérisé par l'équation Eq. II.8.

$$F(t_s) = 1 - e^{-\frac{t_s}{\tau_{RCPA}}} \quad \text{Eq. II.8}$$

Avec τ_{RCPA} constante de temps du réacteur continu parfaitement agité.

Ainsi, le choix de la modélisation s'est porté sur la succession d'un réacteur piston (RP) et d'un réacteur continu parfaitement agité (RCPA) avec les paramètres suivants : $\tau_{RP} = 0,3$ min et $\tau_{RCPA} = 0,24$ min soit des volumes correspondants de $V_{RP} = 150$ mL et $V_{RCPA} = 120$ mL.

II.3.3. Source lumineuse

L'apport lumineux est assuré par une lampe à vapeur de mercure haute pression (Philips HPK 125W). Comme il est possible de le constater sur la Figure II.9, la lampe émet dans le domaine de longueur d'onde 300 – 600 nm avec un maximum à 365 nm.

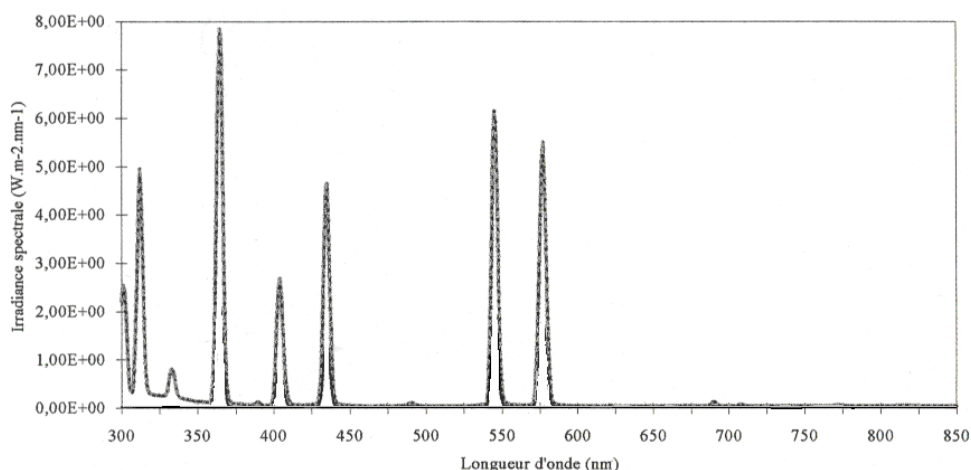


Figure II.9 : Spectre d'irradiation de la lampe HPK 125W (donnée fournisseur)

Braun et al. [1986] classe cette lampe comme une lampe à moyenne pression de mercure puisque la raie à 365 nm est dominante sur l'ensemble du spectre. Ces principales caractéristiques sont données dans le Tableau II.3.

Tableau II.3 : Caractéristiques de la lampe Philips HPK 125W [Braun et al., 1986]

Puissance électrique [W]	Longueur de l'arc [m]	Flux énergétique [W]				Exitance énergétique [W.m ⁻²]			
		à λ [nm]				à λ [nm]			
		254	366	436	546	254	366	436	546
125	0,03	2,5	5,1	3,5	4,4	2411	4919	3376	4244

Pour éviter la transmission de chaleur par la lampe, un système de refroidissement à eau est placé entre la lampe et le réacteur. Il est constitué d'une coupelle en pyrex alimenté par une circulation d'eau fournie par un bain réfrigéré. La lampe HPK 125 est placée à 8 cm environ du média. Les photons irradiant le média ont donc traversé deux couches de pyrex et une épaisseur d'eau d'environ 1,5 cm constituant la coupelle et le hublot du réacteur.

La Figure II.10 présente la variation de l'irradiance en mW.cm⁻² reçue par le média avec le système réfrigéré en place et l'irradiance à la même distance sans obstacle en fonction du temps. Ces mesures ont été réalisées avec un radiomètre VLX 3W.

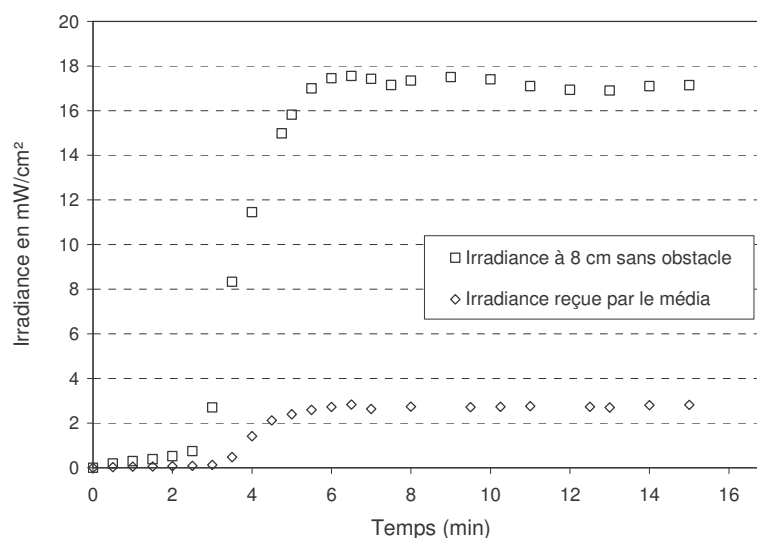


Figure II.10 : Mise en régime de la lampe HPK 125 pour la longueur d'onde 365 nm

La lampe nécessite une mise en régime de fonctionnement. En effet, six minutes sont nécessaires pour atteindre un régime permanent d'éclairement. La traversée des différents éléments génèrent une perte de flux photonique d'environ 85%.

Les intensités UV reçues à la surface du photocatalyseur ont été mesurées à 2,7 et 0,26 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour les longueurs d'onde respectives de 365 et 312 nm (Figure II.11).

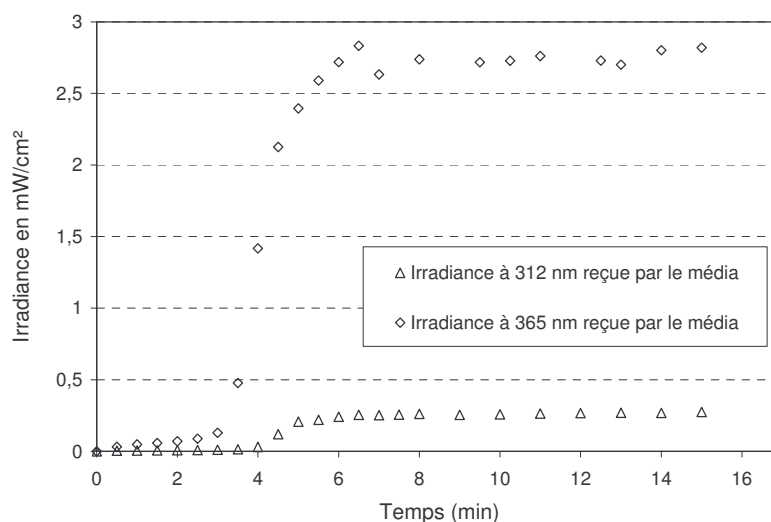


Figure II.11 : Irradiance reçue par le média pour les longueurs d'onde 312 et 365 nm

Dans le réacteur utilisé pour les travaux de Nguyen Dinh An [2001] et de Vallet et al. [2005], les intensités reçues par le média sont de l'ordre de 1,5 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ lorsque l'ensemble des lampes est allumé.

II.3.4. Les médias

Lors de cette étude, seuls des photocatalyseurs supportés commerciaux ont été utilisés. Ils sont produits par la société AHLSTROM qui possède un brevet sur la technique d'enduction du TiO_2 sur différents supports [Ahlstrom RCC, 1999].

II.3.4.1. Les éléments constitutifs

Les médias sont composés de différents éléments : un support fibreux, un catalyseur, un liant inorganique et un adsorbant ou non, suivant le média utilisé.

II.3.4.1.1. Le support

Le support est un papier non tissé perforé composé pour 60% de fibres synthétiques, 20% de fibres cellulosiques et 20% de liant inorganique. Son épaisseur est de 250 μm . Il est produit par la société AHLSTROM et référencé par la désignation 1045. Son grammage est de 35 g.m^{-2} (donnée fournisseur).

II.3.4.1.2. Le catalyseur

Le catalyseur utilisé est le dioxyde de titane produit par la société Millenium sous la référence PC500. Sa production repose sur le principe de neutralisation puis calcination d'une solution d'oxysulfate de titane (TiOSO_4) obtenue par dissolution de minéraux riches en titane dans un bain d'acide sulfurique. Selon le fournisseur, sa phase cristalline est anatase pure, sa surface spécifique est de 350 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et la taille des cristaux est comprise entre 5 et 10 nm.

II.3.4.1.3. Le liant inorganique

La méthode d'immobilisation du dioxyde de titane sur le support fibreux impose l'utilisation d'un liant pour fixer le photocatalyseur. AHLSTROM utilise la silice (SiO_2) colloïdale pour jouer ce rôle. Elle se compose de particules élémentaires comprise entre 20 et 30 nm dont la surface spécifique est, selon le fournisseur, de 700 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

II.3.4.1.4. L'adsorbant

Pour l'étude du couplage adsorption photocatalyse, des expérimentations ont été effectuées avec des médias contenant un adsorbant : la zéolite ou le charbon actif.

La zéolite

La zéolite utilisée est un tamis moléculaire hydrophobe à base de silicate d'alumine dont les particules élémentaires ont un diamètre moyen compris entre 3 et 5 μm . Sa surface spécifique est d'environ 2000 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. La zéolite est particulièrement efficace pour piéger les COV de faible poids moléculaire.

Le charbon actif

Le charbon actif employé est issu de la carbonisation de la noix de coco. Les grains utilisés pour les médias AHLSTROM ont un diamètre moyen d'environ 500 μm comme le montre la photographie prise par le Microscopie à Balayage Environnemental (Figure II.12). Sa surface spécifique est 1000 - 1500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

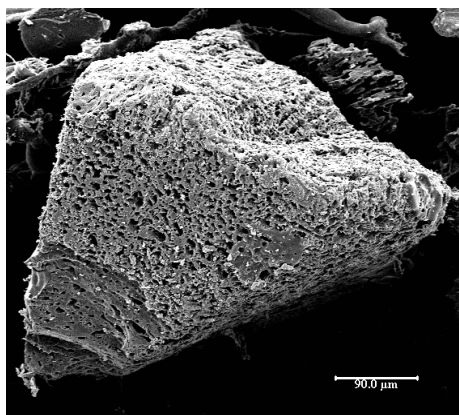


Figure II.12 : Photographie d'un grain de charbon actif

II.3.4.2. Les différents supports employés

Lors de l'étude, plusieurs types de médias fournis par AHLSTROM ont été employés. Leurs caractéristiques et les modes de préparation sont présentés dans cette partie.

II.3.4.2.1. Les médias fibreux M TiO₂ et M TiO₂ - zéolite

Les médias M TiO₂ et M TiO₂ – zéolite sont obtenus selon la même technique de préparation : par enduction du support fibreux avec une suspension aqueuse de dioxyde de titane et de silice dans le cas du média M TiO₂ ou de dioxyde de titane, de silice et de zéolite dans le cas du média M TiO₂ - zéolite. La couche de catalyseur est déposée par presse encolleuse : le support fibreux passe entre deux rouleaux tournants avec une suspension placée dans l'interstice. L'épaisseur de dépôt est ajustée par le réglage de la pression entre les rouleaux et leur vitesse de rotation.

La Figure II.13 représente des photographies du média M TiO₂.

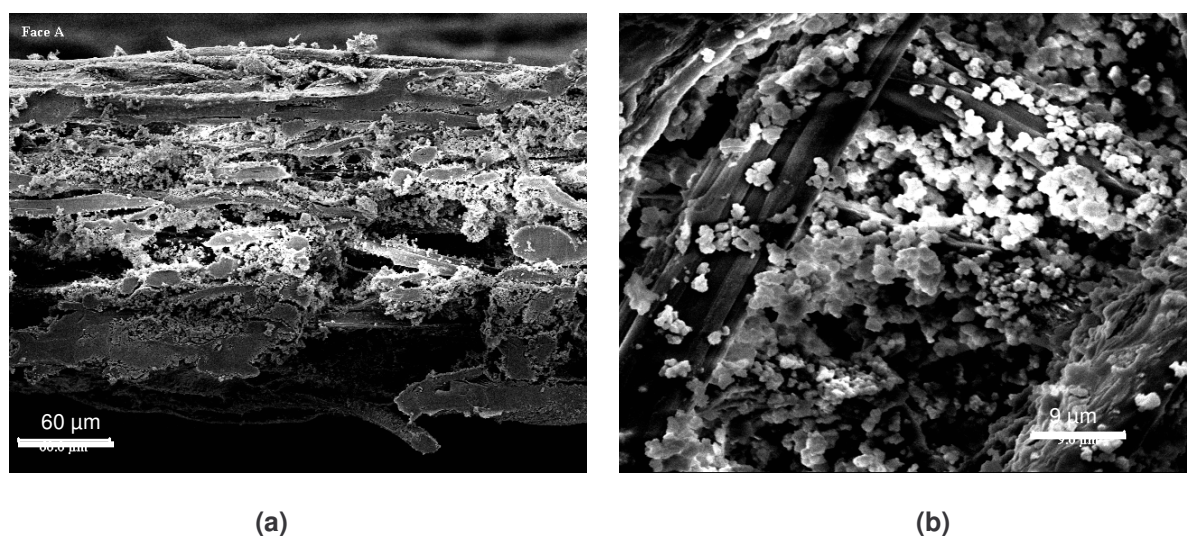


Figure II.13 : Photographies MEB du média M TiO₂ de grossissement (a) : x300 et (b) : x2000

Comme il est possible de le remarquer sur la photographie (b), les grains de TiO₂ forment des agglomérats supportés par les fibres du média d'une taille inférieure à 10 µm.

Le Tableau II.4 résume la composition des deux médias M TiO₂ et M TiO₂ - zéolite.

Tableau II.4 : Composition des médias M TiO₂ et M TiO₂ - zéolite

Désignation	TiO ₂ (g.m ⁻²)	Silice (g.m ⁻²)	Zéolite (g.m ⁻²)	Epaisseur (µm)	Grammage (g.m ⁻²)
M TiO ₂	25,5	25,5	-	273 ± 9	88,6 ± 2,4
M TiO ₂ - zéolite	18	20	2	260 ± 6	75,1 ± 0,4

Les essais de grammage et de mesure d'épaisseur ont été réalisés au LGP2, sur une balance METTLER HK 160 et un appareil de mesure d'épaisseur Adamel Lhomargy MI 20.

Les variations de 2,4% sur le grammage du média M TiO₂ peuvent entraîner des irrégularités dans les performances des médias comme nous pourrions l'observer par la suite.

II.3.4.2.2. Les médias fibreux M charbon actif - TiO₂

Le mode de production des médias fibreux M charbon actif - TiO₂ est un peu différent des médias précédents. Le charbon actif est placé entre deux couches de fibres, comme illustré sur la Figure II.14. L'une des couches a été préalablement enduite de catalyseur sur la face extérieure. Le dépôt du catalyseur se fait par pulvérisation de la solution aqueuse constituée de TiO₂ et de silice.

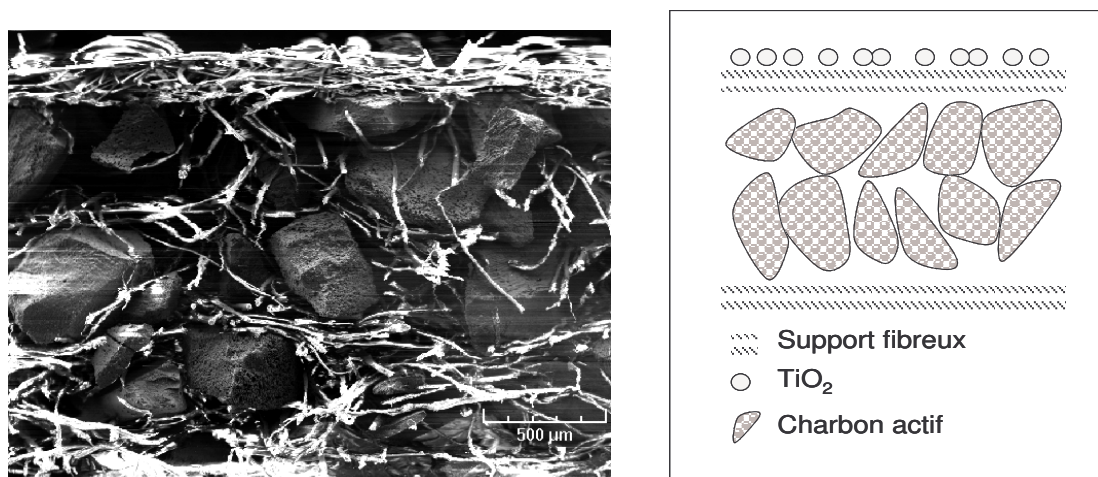


Figure II.14 : Photographie MEB et représentation schématique d'un média TiO_2 – charbon actif

L'épaisseur moyenne de ce type de média est d'environ 2 mm et son grammage dépend essentiellement de la teneur en charbon actif. La composition des quatre médias employés est donnée dans le Tableau II.5. La désignation des médias est construite de la manière suivante : Média M – grammage en charbon actif – grammage en TiO_2 .

Tableau II.5 : Caractéristiques des médias M charbon actif - TiO_2 utilisés

Désignation	TiO_2 (g.m^{-2})	Silice (g.m^{-2})	Charbon Actif (g.m^{-2})
M 300 - 10	10	20	300
M 300 - 15	15	20	300
M 500 - 10	10	20	500
M 500 - 15	15	20	500

Afin de pouvoir caractériser les médias M charbon actif - TiO_2 , des observations ont été réalisées au Microscope Electronique à Balayage Environnemental équipé d'un système de microanalyse X avec l'aide de l'équipe de recherche sur la physique des structures fibreuses du laboratoire LGP₂. La microanalyse X repose sur le principe suivant. Un flux d'électrons excite les éléments constitutifs du matériau. Lors de la désactivation de ces atomes, des photons sont émis avec une énergie spécifique à chaque élément. Ils sont alors triés et classés. Cette technique permet ainsi de localiser les éléments. Les essais ont été réalisés sur un échantillon du média M 500 - 15 présenté sur la Figure II.15.

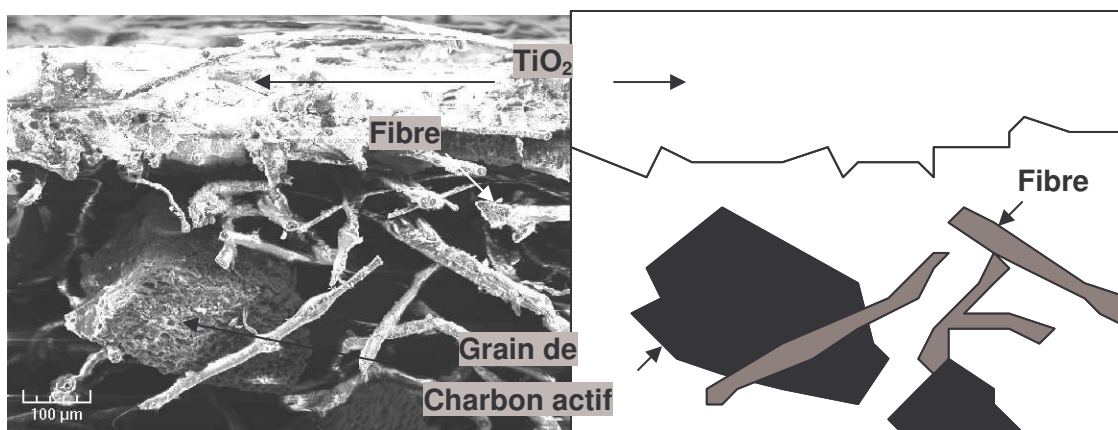


Figure II.15 : Photographie MEB et schéma du média constitué de charbon actif et de TiO_2

Les constituants de cet échantillon sont analysés par la microanalyse X. Les cartographies du Tableau II.6 représentent la localisation des atomes Carbone, Oxygène, Silicium et Titane logiquement présents dans le média fibreux.

Tableau II.6 : Cartographie des éléments

Carbone	Oxygène
Silicium	Titane

Le carbone est localisé de façon logique sur les grains de charbon actif et les fibres constituant le média. Le titane et le silicium sont situés essentiellement en surface qui correspond au catalyseur TiO_2 et à la silice qui joue le rôle de liant. La présence de titane dans la partie inférieure du média est sans doute due à la pollution générée lors de la découpe de l'échantillon. L'oxygène est un des constituants du catalyseur, du liant (TiO_2 et SiO_2) ainsi que des fibres du média.

Il apparaît donc qu'il n'y a pas de migration du dioxyde de titane dans l'épaisseur du média puisque la silice joue le rôle de liant et de film à la surface du média photocatalytique.

Aucune impureté, lors du balayage du spectre des éléments, n'a été détectée dans les limites de détection de l'appareillage.

Ainsi plusieurs types de médias ont été étudiés :

- ☞ un média M TiO_2 , où le dioxyde de titane est déposé sur un support fibreux,
- ☞ un média constitué de TiO_2 associé à de la zéolite déposés sur un support fibreux,
- ☞ quatre médias constitués de charbon actif et de TiO_2 , avec des grammages de charbon actif de 300 et 500 $\text{g.m}^{-2}_{\text{média}}$ et de TiO_2 de 10 et 15 $\text{g.m}^{-2}_{\text{média}}$.

II.3.4.3. Perte de charge engendrée par les médias

Les vitesses de passage sur les médias sont de l'ordre de grandeur de $2,2 \text{ cm.s}^{-1}$ pour les essais effectués sur le réacteur en acier inoxydable et de $1,7 \text{ cm.s}^{-1}$ pour les essais sur le porte-filtre. Dans ces conditions, les médias n'induisent pas de pertes de charge significatives. En effet, elles sont inférieures à 10 Pa quel que soit le média étudié (Figure II.16).

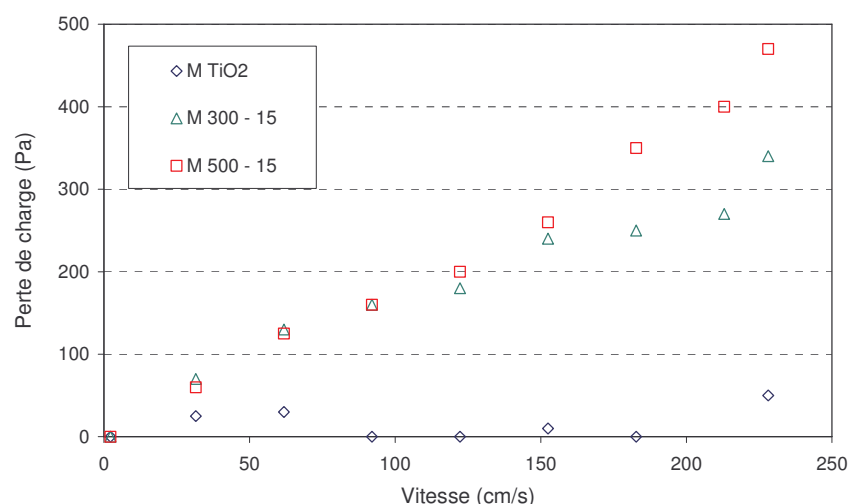


Figure II.16 : Evolution de la perte de charge occasionnée par les médias pour différentes vitesses de passage

Quelles que soient les vitesses, les pertes de charge générées par M TiO₂ sont négligeables. Les pertes de charge significatives sont observées pour les médias M charbon actif - TiO₂ où la différence de grammage en charbon actif (300 ou 500 g.m⁻²) influe peu sur les pertes de charge pour les vitesses 0 – 150 cm.s⁻¹.

Pour s'affranchir des aspects de colmatage qui pourraient augmenter cette perte de charge ou de saturation du média par adsorption, un média neuf est utilisé à chaque nouvelle manipulation. Ceci permet d'éviter une désactivation du catalyseur et d'avoir des conditions identiques pour chaque manipulation.

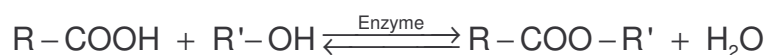
II.4. Contexte industriel

Cette étude résulte de la volonté des partenaires : ADEME, TERA Environnement et Naturamole d'approfondir les connaissances sur l'application de la photocatalyse pour le traitement de rejets gazeux industriels. Naturamole produit des rejets gazeux odorants du fait de son activité. Un des rôles de l'ADEME est de promouvoir la recherche en matière d'environnement. TERA Environnement, spécialiste de l'analyse, participe à la commission de normalisation « Photocatalyse » de l'AFNOR. C'est donc tout naturellement que ces partenaires ont collaboré sur ce projet.

L'objectif du travail étant de proposer une solution efficace à Naturamole pour réduire ses polluants olfactifs, la première contrainte est de situer l'étude expérimentale dans des conditions proches de celles rencontrées sur site. La première partie du travail a donc été de déterminer les sources majoritaires de polluants de Naturamole avec leurs paramètres opératoires (nature et concentration des polluants, débit, humidité, température).

II.4.1. Présentation de la société Naturamole

Naturamole, par des procédés biotechnologiques, produit des molécules aromatiques naturelles destinées aux industries agroalimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques... Ces molécules odorantes, qui rentrent dans la composition de nombreux arômes, sont majoritairement des esters obtenus par bioconversion d'un acide et d'un alcool suivant l'équation :



Les enzymes permettent d'accroître les rendements de production au-delà de 90%.

Le catalogue de Naturamole comprend près de 150 molécules produites dont une partie est présentée dans le Tableau II.7 avec une liste non exhaustive de réactifs employés pour leur synthèse.

La variation des seuils olfactifs est très importante entre les différents composés. Par exemple, le seuil olfactif de l'acide butyrique avec une odeur rance est de quelques parties par milliard (ppb) et celui de l'éthanol est de 49 ppm soit un facteur 10^4 entre les deux. Il en est de même pour une même famille de composé où le seuil olfactif de l'acétate de méthyle, caractérisé par une odeur fruitée, est de quelques ppm et celui de l'hexanoate d'éthyle, caractérisé par une odeur de fraise, est de 2 ppb soit un facteur 3000.

Tableau II.7 : Extrait des composés utilisés et produits par Naturamole avec leurs seuils olfactifs

	Nom	Formule brute	Seuil olfactif (ppm)	Seuil olfactif (mg.m ⁻³) à 20°C et 1 atm
Acides	Acide formique	CHO ₂	28,2	52,7
	Acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂	0,14	0,35
	Acide propionique	C ₃ H ₆ O ₂	0,04	0,12
	Acide butyrique	C ₄ H ₈ O ₂	0,004	0,01
	Acide isobutyrique	C ₄ H ₈ O ₂	0,02	0,07
	Acide valérique	C ₅ H ₁₀ O ₂	0,005	0,02
	Acide isovalérique	C ₅ H ₁₀ O ₂	0,002	0,01
	Acide hexanoïque	C ₆ H ₁₂ O ₂	0,013	0,63
	Acide octanoïque	C ₈ H ₁₆ O ₂	0,004	0,02
	Acide décanoïque	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0,009	0,06
Alcools	Méthanol	CH ₄ O	141	187
	Ethanol	C ₂ H ₆ O	49	92
	Butanol	C ₄ H ₁₀ O	0,49	1,5
	Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	0,044	0,19
	Citronellol	C ₁₀ H ₂₀ O	0,007	0,05
	Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	0,054	0,35
	Isopentanol	C ₅ H ₁₂ O	0,045	0,16
	Propanol	C ₃ H ₈ O	2,4	6,0
	Isobutanol	C ₄ H ₁₀ O	0,83	2,56
Esters	Acétate de méthyle	C ₃ H ₆ O ₂	6,16	19
	Acétate d'éthyle	C ₄ H ₈ O ₂	2,63	9,6
	Acétate de propyle	C ₅ H ₁₀ O ₂	0,58	2,5
	Acétate de butyle	C ₆ H ₁₂ O ₂	0,19	0,92
	Acétate d'isoamyle	C ₇ H ₁₄ O ₂	0,02	0,11
	Propionate de méthyle	C ₄ H ₈ O ₂	3,02	11
	Propionate d'éthyle	C ₅ H ₁₀ O ₂	0,09	0,38
	Propionate de propyle	C ₆ H ₁₂ O ₂	0,05	0,24
	Propionate d'isoamyle	C ₈ H ₁₆ O ₂	0,033	0,20
	Butyrate de méthyle	C ₅ H ₁₀ O ₂	0,005	0,02
	Butyrate d'éthyle	C ₆ H ₁₂ O ₂	0,023	0,11
	Butyrate d'isoamyle	C ₉ H ₁₈ O ₂	0,02	0,13
	Butyrate d'isobutyle	C ₈ H ₁₆ O ₂	0,04	0,24
	Hexanoate d'éthyle	C ₈ H ₁₆ O ₂	0,002	0,01
	Isovalérate d'éthyle	C ₇ H ₁₄ O ₂	0,13	0,70
	Isovalérate d'isoamyle	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0,019	0,14
	Octanoate d'éthyle	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0,0006	0,04

Le processus de production d'un ester s'effectue en plusieurs étapes. La première consiste dans l'introduction des réactifs dans le réacteur d'une contenance de 70 L environ. Ensuite, la réaction d'estérification se déroule en présence d'enzyme et d'un flux d'air d'environ 15 m³.h⁻¹ pour oxygéner le milieu. Une fois la réaction achevée après défaut d'un des réactifs, le mélange réactionnel, après filtration des enzymes, est introduit dans le bouilleur de 100 L d'une colonne à distiller. Cette distillation s'effectue sous vide pour réduire les températures d'ébullition et faciliter la séparation des composés présents : ester, eau et réactif en excès. L'ensemble de ces étapes se déroule dans un hall de 6 000 m³ environ (Figure II.17) sans captage des rejets par des hottes.

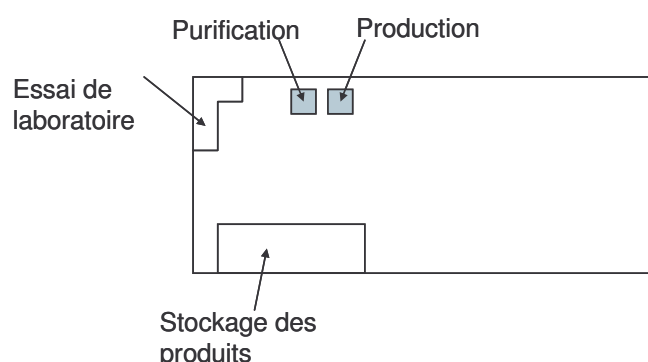


Figure II.17 : Schéma du hall de production de Naturamole

Lors des phases de production et de séparation, du chargement des réactifs et d'essais de laboratoire, des composés olfactifs sont dispersés à proximité des installations et provoquent des nuisances à la fois pour le personnel intervenant sur le site et le voisinage. Il existe deux types de rejets gazeux :

- ☞ Un rejet diffus lors des manipulations des réactifs dont le chargement du réacteur qui est difficilement quantifiable,
- ☞ Un rejet canalisé en sortie de réacteur de production et en sortie de la pompe assurant le vide de la colonne à distiller.

Sur l'ensemble de l'année, le composé majoritairement produit par la société Naturamole est l'hexanoate d'éthyle. Comme il a été vu, son seuil de détection olfactif est l'un des plus faibles des seuils du Tableau II.7 (2 ppb) et est inférieur aux seuils olfactifs de l'éthanol (49 ppm) et de l'acide hexanoïque (13 ppb) qui correspondent aux réactifs. Ainsi l'hexanoate d'éthyle a de grande probabilité d'être détecté dans l'air intérieur des locaux de la société.

II.4.2. Analyse de l'air intérieur

Afin de caractériser la qualité de l'air des locaux de la société, des campagnes de prélèvement ont été organisées. Les analyses ne pouvant s'effectuer in situ, des

prélèvements sur cartouches d'adsorbant TENAX ont été réalisés. Les analyses ont ensuite été réalisées au laboratoire par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse dont les conditions analytiques font l'objet du Tableau II.2 page - 60 -.

Les résultats sont obtenus sous forme de chromatogrammes (Figure II.18) qui représentent le tracé graphique de la séparation et la détection des composés en fonction du temps.

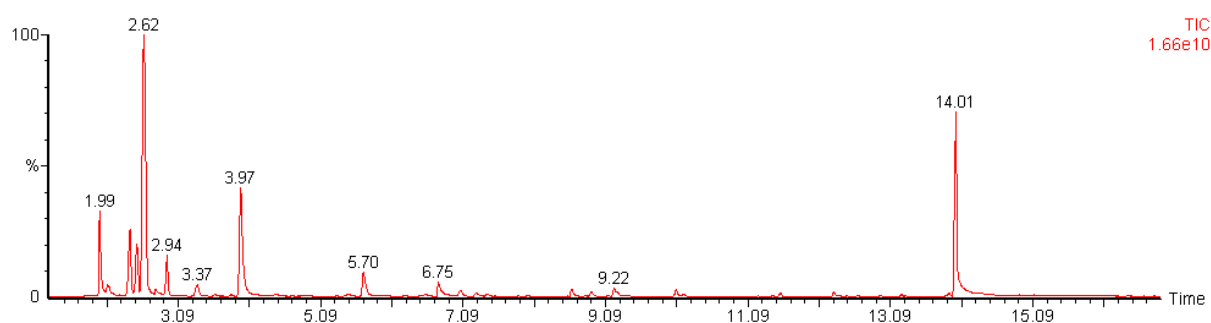


Figure II.18 : Exemple de chromatogramme de l'atmosphère de Naturamole

Les composés identifiés sont regroupés dans le Tableau II.8.

Tableau II.8 : Temps de rétention des composés identifiés

Temps de rétention (min)	Composé identifié
2,62	3 méthylpentane
3,97	Trichloréthylène
5,70	Toluène
6,73	Butyrate d'éthyle
9,22	Xylène
14,01	Hexanoate d'éthyle

L'hexane mélangé à ses isomères (dont le 3 méthylpentane) est utilisé comme solvant par la société. L'hexanoate d'éthyle et, en moindre proportion, le butyrate d'éthyle sont les molécules les plus produites sur l'ensemble d'une année. Ils sont donc présents de façon résiduelle dans l'atmosphère avec une concentration en hexanoate d'éthyle plus importante que celle pour le butyrate d'éthyle. Le toluène et le xylène sont des polluants classiques de l'air intérieur ce qui n'est pas forcément le cas du trichloréthylène (TCE). Après enquête, il s'avère que la présence du TCE s'explique par l'activité de l'industriel voisin qui l'utilise pour effectuer du traitement de surface.

Ces campagnes de prélèvements ont permis d'estimer la concentration en hexanoate d'éthyle dans les locaux de la société. Lorsqu'il n'y a pas de production d'ester, sa concentration est de l'ordre de quelques parties par milliards (2 - 4 ppb soit une concentration de 0,01 - 0,03 mg.m⁻³). Ces niveaux de concentrations correspondent au seuil de détection olfactif. Cependant lors d'une phase de production de l'hexanoate d'éthyle, sa concentration dans l'atmosphère atteint 500 - 700 ppb soit 3 - 5 mg.m⁻³ et donc des valeurs 200 fois supérieures au seuil olfactif. Quelle que soit la situation de production de l'entreprise, l'hexanoate d'éthyle est ressenti par le personnel intervenant sur site.

II.4.3. Analyse de l'effluent en sortie de procédé

La source majeure de pollution olfactive est la production de l'ester catalysée par des enzymes et oxygénée par de l'air. Les concentrations attendues en sortie de réacteur étant beaucoup plus élevées que dans l'air ambiant, la technique la plus appropriée pour l'échantillonnage est le prélèvement par sac Tedlar. L'embout des sacs est connecté au circuit d'effluent gazeux en sortie de réacteur. Ainsi le remplissage des sacs, d'une contenance de 10 L, n'est pas assuré par une pompe qui pourrait contaminer l'échantillon. La Figure II.19 illustre de façon schématique la méthode d'échantillonnage sur l'effluent gazeux du réacteur de production.

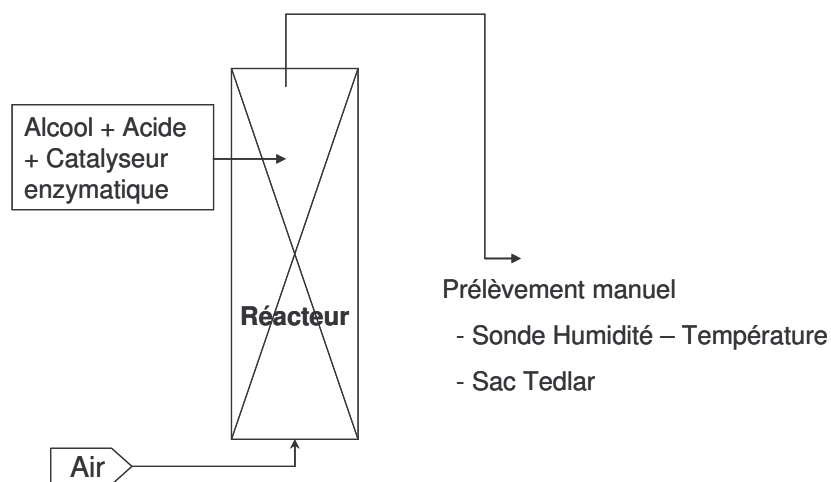


Figure II.19 : Schéma de la prise de prélèvement

Les prélèvements effectués à l'aide des sacs Tedlar sur le réacteur d'estérification sont ensuite analysés au laboratoire à l'aide du GC-FID équipé de la boucle d'injection. Le remplissage de la boucle de 500 µL est assuré par l'aspiration de l'échantillon à l'aide d'une pompe. Les résultats sont obtenus sous forme de chromatogramme (Figure II.20). L'identification des composés constituant l'effluent est obtenue par comparaison des temps de rétention de composé standard purs injectés seuls de la même manière que l'échantillon.

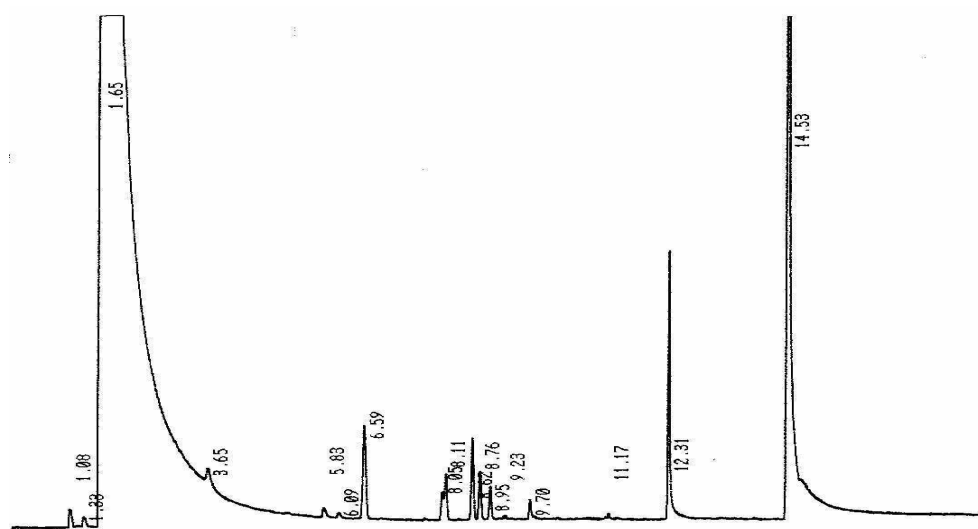


Figure II.20 : Chromatogramme obtenu pour l'effluent du réacteur d'estérification

Les composés identifiés sont regroupés dans le Tableau II.9.

Tableau II.9 : Temps de rétention des composés analysés dans la phase gazeuse en sortie du réacteur d'estérification

Temps de rétention (min)	Composé identifié
1,65	Ethanol
12,31	Acide hexanoïque
14,53	Hexanoate d'éthyle

Les 3 composés majoritaires, lors de la production d'hexanoate d'éthyle, sont comme attendus l'éthanol, l'acide hexanoïque et l'hexanoate d'éthyle. L'aire des pics est proportionnelle à la concentration de chaque composé présent dans la phase gaz. La saturation du pic d'éthanol n'est ici que graphique et n'a pas de conséquence sur le calcul de l'aire du pic. L'étude comparative de différents prélèvements réalisés au cours de la production d'hexanoate d'éthyle (Figure II.21) a montré que la concentration en hexanoate d'éthyle dans le flux gazeux en sortie de réacteur augmente de 0 à 130 mg.m^{-3} au bout de 8 heures de fonctionnement du réacteur. Quant à la concentration en éthanol dans le flux gazeux, elle est très élevée puisque l'éthanol est en grande quantité en phase liquide et se volatilise sous l'effet de l'oxygénation du réacteur. La diminution de la concentration en phase gaz de l'éthanol, d'environ 50 g.m^{-3} à 30 g.m^{-3} , est reliée au procédé de fonctionnement : l'éthanol est en effet consommé lors du procédé de bioconversion en phase liquide. Ceci se répercute alors sur la phase gaz.

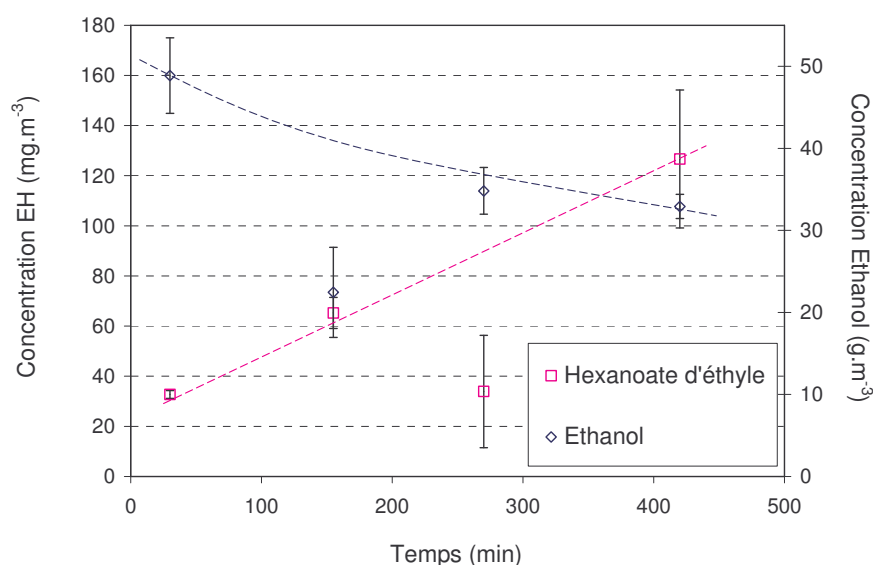


Figure II.21 : Evolution de la concentration en Hexanoate d'éthyle au cours de la réaction d'estérification

Lors de la réaction d'estérification, les équilibres biochimiques mettent en évidence une production d'eau. L'humidité et la température de la phase gazeuse ont été mesurées à l'aide d'une sonde hygrométrique HANNA HI 8564 (Figure II.22). Ainsi au cours de la production de l'ester, l'humidité dans le ciel du réacteur augmente régulièrement d'une valeur initiale de 8% jusqu'à une valeur de 70%.

La température, quant à elle, n'évolue pas et reste à valeur ambiante. Cependant après 4 heures de production environ, le système de mesure s'est retrouvé exposé au soleil, ce qui a eu pour conséquence de faire augmenter la température et par voie de conséquence diminuer l'humidité relative.

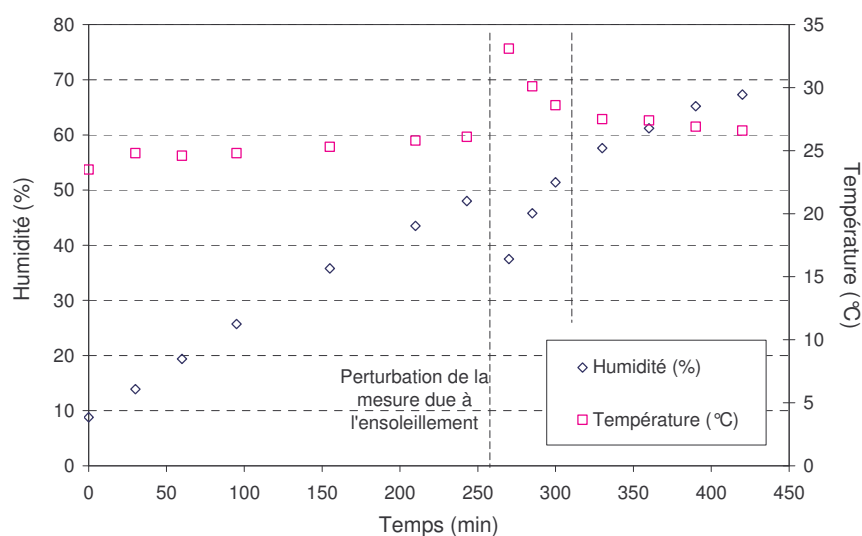


Figure II.22 : Evolution de l'humidité et de la température dans l'effluent gazeux

II.4.4. Le choix des paramètres d'étude

II.4.4.1. Les composés

Les composés choisis pour l'étude sont l'hexanoate d'éthyle et l'éthanol. L'Hexanoate d'éthyle est le composé le plus fréquemment produit par la société Naturamole. Par ailleurs étant donné la forte concentration de l'alcool, réactif de l'estérification, l'éthanol est aussi étudié. Les propriétés de ces composés sont citées dans le Tableau II.10 :

Tableau II.10 : Caractéristiques des composés cibles

Nom	Ethanol	Hexanoate d'éthyle
Formule	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}_2}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}_2}{\underset{ }{\text{C}}}-\overset{\text{H}_2}{\underset{ }{\text{C}}}-\overset{\text{H}_2}{\underset{ }{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{H}_2}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_3$
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	46	144
Masse volumique (kg.m ⁻³)	789	866,5
Température d'ébullition (°C)	78 (à 1 atm)	266 (à 1 atm)
Coefficient de conversion K (ppm → mg.m ⁻³)	1,88 (à 20°C et 1 atm)	5,99 (à 20°C et 1 atm)
Seuil olfactif (ppm)	49	0,002
Pression de vapeur saturante (Pa)	5866 (à 20°C)	110 (à 20°C)
Solubilité dans l'eau	Soluble	Insoluble

II.4.4.2. Paramètres d'étude

II.4.4.2.1. L'humidité

La réaction d'estérification produit de l'eau qui se retrouve entraînée dans le flux gazeux. De plus, l'eau intervient comme précurseur de radicaux OH^{*} en photocatalyse et comme espèce compétitive des espèces à dégrader en adsorption. L'influence de ce paramètre est donc primordiale pour l'étude du traitement de ce type d'effluent.

Ainsi, comme vu précédemment lors des études sur site industriel, l'humidité relative dans le flux gazeux à traiter peut atteindre, en sortie de procédé d'estérification, des valeurs de l'ordre de 70%. La plage étudiée pour l'humidité est donc comprise entre une humidité relative inférieure à 5% et 60%.

II.4.4.2.2. La concentration

La concentration intervenant dans chaque relation de l'adsorption (isotherme) ou de la photocatalyse (Langmuir-Hinshelwood), son étude est donc indispensable pour le traitement d'effluent gazeux.

Ethanol

Comme nous avons pu le constater lors des campagnes de prélèvements, la concentration en éthanol dans le flux gazeux en sortie de réacteur est de l'ordre 30 à 50 g.m⁻³. Cependant étant donné le système de génération d'effluent gazeux en place et la taille des réacteurs, il est peu raisonnable de travailler avec de tels niveaux de concentrations. Un facteur 100 a été appliqué aux concentrations d'éthanol dans le flux d'air en sortie de réacteur d'estérification. Ainsi, l'éthanol a été étudié sur une plage de concentrations comprises entre 0 et 500 mg.m⁻³. Les valeurs recherchées pour la concentration initiale en éthanol dans la phase gazeuse pour les essais en laboratoire sont : 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 et 500 mg.m⁻³.

Hexanoate d'éthyle

Les différentes campagnes de mesure ont montré que les concentrations en hexanoate d'éthyle dans la phase gaz en sortie de procédé varient de 0 à une centaine de mg.m⁻³. Les quantités physicochimiques de l'hexanoate d'éthyle ainsi que le système de production de flux gazeux sont tels que l'étude expérimentale a pu couvrir la gamme de concentration de 0 à 150 mg.m⁻³.

Devant la difficulté de génération de l'effluent gazeux contenant l'hexanoate d'éthyle (durée de l'équilibre au sein de la cuve, stabilisation de la concentration dans le flux gazeux), seules trois valeurs de concentrations ont été étudiées. Elles ont été choisies afin de mettre en place la méthodologie des plans d'expériences (Annexe 2).

Les plans d'expériences permettent une évaluation quantitative des effets de différentes variables expérimentales sur une réponse d'intérêt tout en minimisant le nombre de manipulation vis-à-vis de l'information désirée. L'utilisation d'un plan complet dit à surface de réponse ouvre des voies intéressantes dans l'évaluation des interactions entre les variables et la construction d'un modèle statistique empirique décrivant au mieux la réponse sans toutefois expliquer le phénomène.

Les influences de la concentration en hexanoate d'éthyle et de l'humidité dans la phase gazeuse ont été suivies par un plan complet, noté 3², dont le domaine d'étude est représenté dans le Tableau II.11.

Tableau II.11 : Variables et niveaux expérimentaux du plan d'expérience proposé

Variable	Niveau -1	Niveau 0	Niveau +1
Concentration en polluant (mg.m ⁻³)	50	100	150
Humidité relative (%)	<5	30	60

II.4.4.3. Récapitulatif des expériences réalisées

Afin de rendre la lecture des tableaux et des figures des chapitres suivants moins fastidieuse, les valeurs de concentration et d'humidité seront écrites à l'aide des valeurs codées. Dans le cas de la concentration en éthanol dans la phase, elles seront de 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 500 mg.m^{-3} . Pour les concentrations en hexanoate d'éthyle, les valeurs 50, 100 et 150 mg.m^{-3} seront utilisées. Les humidités seront décrites par leur trois niveaux : <5, 30 et 60%.

Cependant, cette écriture ne prend pas en compte les éventuelles disparités entre les valeurs de concentration et d'humidité recherchées et celles obtenues lors de la génération de l'atmosphère. Les tableaux Tableau II.12 à Tableau II.16 récapitulent les expérimentations effectuées avec les valeurs codées et réelles pour les concentrations en composé et en eau avec les humidités relatives correspondantes.

Tableau II.12 : Valeurs codées et réelles pour les manipulations faites avec l'éthanol

Concentration mg.m ⁻³	Humidité %	M TiO ₂			M TiO ₂ - zéolite		
		C ₀	HR	C _{eau}	C ₀	HR	C _{eau}
		mg.m ⁻³	%	mg.m ⁻³	mg.m ⁻³	%	mg.m ⁻³
50	< 5	42	4,7	930	64	6,7	1280
	< 5	-	-	-	49	4,2	870
	30	56	27,7	5250	64	29,8	5880
	30	75	32,6		39	31,6	6640
	60	56	59,4	12200	70	55,7	11180
	60	57	59,4	12200	71	57,7	11450
	60				75	57,3	11640
100	< 5	111	2,7	490	111	2,7	550
	30	109	33,5	6880	96	31,4	6670
	30	106	33,1		-	-	-
	60	113	52,6	9800	123	53,9	10280
150	< 5	-	-	-	150	3,8	740
	30	-	-	-	135	33,0	6980
	60	-	-	-	165	61,4	12610
200	< 5	209	2,7	580	200	2,7	600
	30	194	28,9	6210	193	28,7	6950
	60	189	57,0	11640	197	57,0	12680
250	< 5	-	-	-	241	3,8	750
	30	-	-	-	233	30,1	5670
	60	-	-	-	261	61,4	12830
300	< 5	290	2,4	530	280	4,1	840
	30	291	33,3	6610	284	31,2	6560
	60	305	59,4	12060	289	53,6	10520
350	< 5	367	3,1	640	-	-	-
	30	369	30,0	6410	-	-	-
	60	-	-	-	-	-	-
400	< 5	428	3,8	790	440	3,6	740
	30	379	32,6	6850	397	32,3	6870
	60	451	53,9	11330	406	55,4	12460
	60	392	50,6	10040	379	54,9	10850
	60	392	52,3	10320	-	-	-
500	< 5	509	2,4	500	547	2,9	570
	30	494	31,6	6910	538	28,6	5450
	60	564	52,4	10830	540	61,3	12880

Tableau II.13 : Valeurs codées et réelles pour les manipulations faites avec l'hexanoate d'éthyle

Concentration mg.m ⁻³	Humidité %	M TiO ₂			M TiO ₂ - zéolite		
		C ₀ mg.m ⁻³	HR %	C _{eau} mg.m ⁻³	C ₀ mg.m ⁻³	HR %	C _{eau} mg.m ⁻³
50	< 5	59	3,1	820	57	2,7	720
	30	55	30,5	8340	56	28,1	7470
	60	49	58,1	15280	51	57,9	15830
100	< 5	87	3,8	980	90	3,6	950
	30	-	-	-	97	34,8	11020
	30	109	25,6	7080	115	26,1	7290
	60	81	60,9	14090	94	64,5	17060
150	< 5	139	2,7	1030	152	3,6	800
	30	146	26,1	7250	150	24,5	6920
	60	140	58,3	13720	157	59,8	16170

Tableau II.14 : Valeurs codées et réelles pour les manipulations avec l'éthanol pour différentes vitesses de passages sur le média M TiO₂ – zéolite

Vitesse cm.s ⁻¹	Concentration mg.m ⁻³	Humidité %	M TiO ₂ - zéolite		
			C ₀ mg.m ⁻³	HR %	C _{eau} mg.m ⁻³
1,3	250	<5	251	5,4	1210
2,2	250	<5	241	3,8	750
2,6	250	<5	256	4,1	870
4,4	250	<5	248	2,7	560

Tableau II.15 : Valeurs codées et réelles pour les manipulations avec l'éthanol sur les médias M charbon actif - TiO₂

Média	Valeurs codées		Valeurs réelles		
	Concentration mg.m ⁻³	Humidité %	C ₀ mg.m ⁻³	HR %	C _{eau} mg.m ⁻³
M 300 - 10	150	60	187	58,7	14360
M 300 - 15	300	30	289	30,8	6470
M 500 - 10	150	<5	153	3,2	640
M 500 - 10	200	60	201	65,8	13520

Tableau II.16 : Valeurs codées et réelles pour les manipulations avec l'hexanoate d'éthyle sur les médias M charbon actif - TiO₂

Média	Valeurs codées		Valeurs réelles		
	Concentration	Humidité	C ₀	HR	C _{eau}
	mg.m ⁻³	%	mg.m ⁻³	%	mg.m ⁻³
M 300 - 10	50	60	54	53,4	10970
M 300 - 10	100	60	102	56,5	13830
M 300 - 10	150	60	173	53,9	14390
M 300 - 15	50	60	55	53,3	11790
M 300 - 15	100	60	97	57,1	13290
M 300 - 15	150	60	162	57,5	12760

Il existe des écarts entre les valeurs cibles et les valeurs de concentrations du composé dans la phase gaz qui peuvent, au maximum, atteindre 13%. Ces valeurs de concentration obtenues peuvent être inférieures ou supérieures à celles attendues. La majorité des écarts peuvent s'expliquer par les limites de génération de la phase gazeuse. Lors de manipulations, une partie du polluant injecté par la micro seringue à l'intérieur de la cuve peut rester sous forme liquide malgré la précaution d'injection d'un volume inférieur à celui entraînant les conditions de vapeur saturante au sein de la cuve. L'intérieur de la cuve en acier inoxydable possède des aspérités qui peuvent jouer le rôle de point de condensation. La concentration obtenue dans la phase gaz est alors inférieure à celle obtenue. Ces résidus de polluant liquide peuvent rester en fond de cuve malgré la séance de ventilation de la cuve et se volatiliser pour une manipulation postérieure si la température a augmenté. Ainsi la concentration en composé dans la phase gaz est supérieure à celle attendue.

Les écarts entre les valeurs de l'humidité relative dans la phase gaz sont essentiellement dus au manque de précision pour imposer le débit de bullage dans le ballon d'eau distillée et aux variations de température.

Lors de ce chapitre, nous avons défini les différents médias (cf Tableau II.4 et Tableau II.5), les différents dispositifs expérimentaux employés, les conditions de fonctionnement (cf Tableau II.12 à Tableau II.16). Il est donc possible d'aborder le cœur du travail : la présentation et l'exploitation des résultats obtenus.

III. Etude de l'adsorption des composés sur les médias $M TiO_2$ et $M TiO_2$ - zéolite

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale indispensable à la photocatalyse, procédé hétérogène nécessitant un contact entre la molécule à dégrader et le catalyseur. Les interactions entre le photocatalyseur solide et les molécules organiques jouent un rôle très important dans les mécanismes de dégradation photocatalytique. L'adsorption dynamique de l'éthanol et de l'hexanoate d'éthyle en phase gaz a été étudiée sur les médias $M TiO_2$ et $M TiO_2$ – zéolite afin d'évaluer l'influence de cette étape d'adsorption sur le mécanisme photocatalytique en réacteur ouvert.

III.1. Courbes de perçage

La concentration C en hexanoate d'éthyle ou éthanol est mesurée à chaque instant à la sortie du réacteur contenant le média. En traçant le rapport de cette concentration C sur la concentration du polluant en entrée C_0 en fonction du temps, la courbe de perçage est ainsi obtenue.

Comme il a été vu dans le chapitre précédent, la concentration en éthanol et en hexanoate d'éthyle ainsi que celle en vapeur d'eau dans la phase gaz en sortie de réacteur d'estérification évolue au cours du temps de production. C'est pourquoi l'étude porte sur divers niveaux de concentrations et d'humidité relative.

Pour des questions de lisibilité des graphiques et des tableaux, les valeurs de concentrations initiales sont exprimées en valeurs cibles et non en valeurs réelles. Ceci présente l'avantage d'alléger les tableaux de résultats mais l'inconvénient de ne pas prendre en compte les éventuels écarts aux valeurs vraies.

III.1.1. Adsorption de l'éthanol

III.1.1.1. Influence de la concentration en éthanol et de l'humidité relative

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus, les courbes de perçage ont été regroupées par « séries » ; pour un taux d'humidité donné, une partie des courbes de perçage correspondant aux différentes concentrations étudiées en éthanol dans la phase gaz en fonction du temps sont présentées sur le même graphique pour l'adsorption sur le média avec seulement du TiO_2 (Figure III.1) et pour celle sur le média contenant le TiO_2 et la zéolite (Figure III.2). De même, pour une concentration donnée en éthanol dans la phase gaz (200

mg.m⁻³), toutes les courbes de perçage correspondant aux différents taux d'humidité étudiés sont présentées ensemble (Figure III.3).

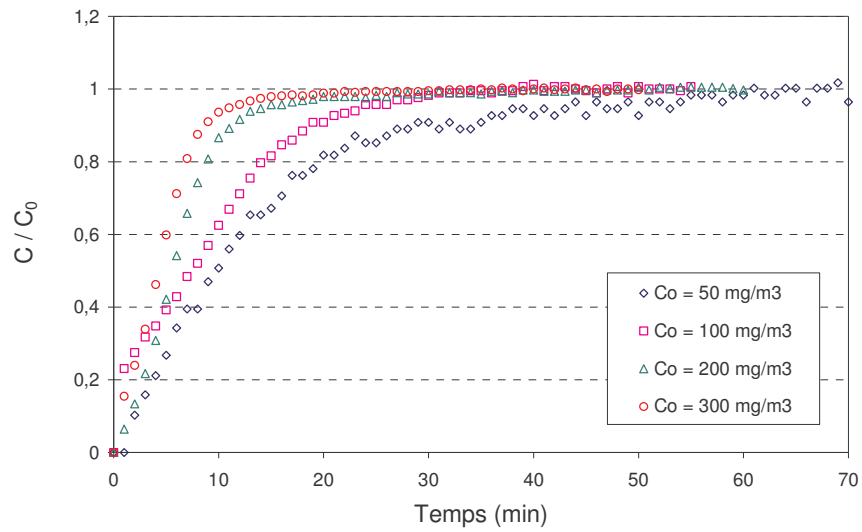


Figure III.1 : Courbes de perçage de l'éthanol sur M TiO₂ pour HR < 5%

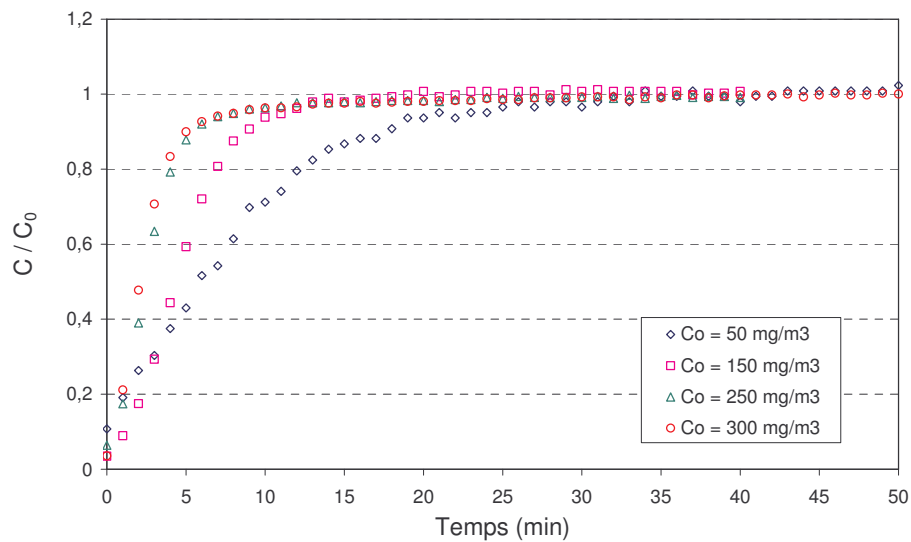


Figure III.2 : Courbes de perçage de l'éthanol sur M TiO₂ - zéolite pour HR < 5%

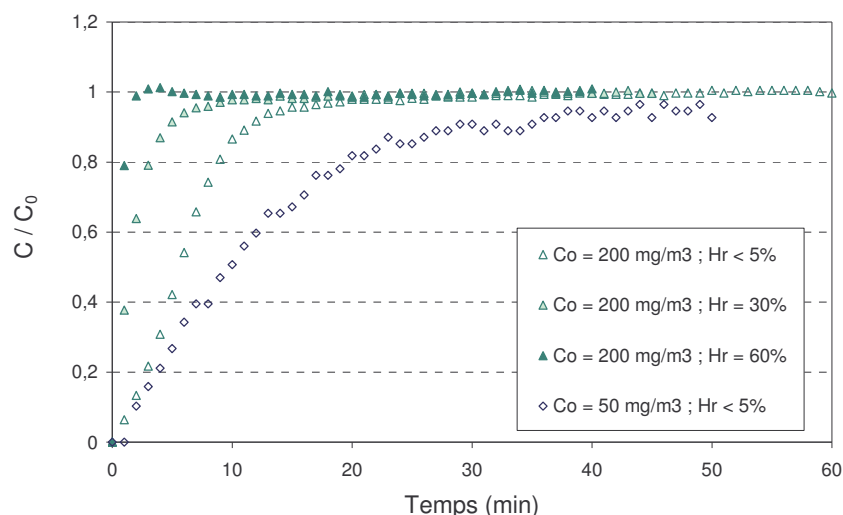


Figure III.3 : Courbes de perçage de l'éthanol sur M TiO₂ pour différentes humidités

Tant que le média n'est pas saturé en éthanol, la concentration C en adsorbat dans la phase gazeuse est nulle en sortie du lit d'adsorbant. Lorsque la zone de transfert est proche de la limite du réacteur, une augmentation du rapport C/C_0 est observée. Ce point spécifique permet de déterminer le temps de perçage t_p qui correspond donc au temps pour lequel la concentration n'est plus nulle. Difficilement appréciable en pratique, on définit souvent un temps de perçage de façon arbitraire ; on peut par exemple le choisir comme le temps pour lequel la concentration C en adsorbat en sortie du réacteur est égale à 5% ou 10% de la concentration en entrée C_0 [Le Cloirec, 1998].

Sur l'ensemble des courbes de perçage, il apparaît que le perçage de l'éthanol sur les médias M TiO₂ et M TiO₂ - zéolite est immédiat ou quasiment immédiat c'est-à-dire que la concentration C n'est plus nulle après une ou deux minutes de fonctionnement. Ce comportement peut s'expliquer par la faible quantité de particules pouvant adsorber l'éthanol. En effet, l'étude n'est menée que sur une seule épaisseur de média et les quantités d'adsorbant mises en œuvre au cours des adsorptions dynamiques, sont en moyenne de 12 mg de TiO₂ pour le média M TiO₂ et 9 mg de TiO₂ et 1 mg de zéolite pour le média M TiO₂ - zéolite. En outre, le support est perforé par le fabricant pour des facilités d'écoulement ce qui peut générer des passages préférentiels. Un tel comportement de perçage immédiat ou quasi-immédiat a été observé par Agranovski et al. [2005] sur des médias fibreux supportant de la poudre de charbon actif pour l'adsorption du toluène.

Les courbes de perçage de l'éthanol pour M TiO₂ et M TiO₂ - zéolite présentent des pentes similaires lorsqu'elles sont effectuées dans les mêmes conditions de concentration en éthanol et d'humidité relative dans la phase gazeuse, ce qui indique une vitesse de déplacement du front d'adsorption du même ordre de grandeur pour les deux médias. Cela

suggère que la cinétique d'adsorption est équivalente pour ces deux médias dans le domaine d'étude (C_0 : 50 - 500 mg.m⁻³).

Dans les conditions de fonctionnement étudiées, les temps de perçage t_p à 5 ou 10% sont inférieurs à une minute. Il a été décidé d'étudier les temps de perçage pour un rapport C/C_0 de 50% soit $t_{p\ 50}$. Les valeurs sont présentées dans le Tableau III.1 et dans le Tableau III.2 pour les médias M TiO₂ et M TiO₂ – zéolite respectivement. Ces temps sont déterminés graphiquement à partir des courbes de perçage.

Tableau III.1 : Temps de perçage à 50% ($t_{p\ 50}$) en minutes de l'éthanol sur M TiO₂

		Humidité (%)		
		<5	30	60
C_0 (mg.m ⁻³)	50	9,8	1,9	0,6
	100	7,4	1,6	0,6
	200	5,7	1,5	0,6
	300	4,3	0,8	0,6

Tableau III.2 : Temps de perçage à 50% ($t_{p\ 50}$) en minutes de l'éthanol sur M TiO₂ - zéolite

		Humidité (%)		
		<5	30	60
C_0 (mg.m ⁻³)	50	5,8	1,1	0,7
	100	5,3	1,0	0,8
	150	4,4	0,9	0,7
	200	3,3	0,9	0,6
	250	2,5	0,7	0,6
	300	2,1	0,8	0,6

Pour les deux médias, le temps de perçage à 50% est plus court lorsque la concentration de l'éthanol en phase gaz augmente. Dans le cas de l'adsorption sur le média M TiO₂, $t_{p\ 50}$ est réduit de 55% lorsque la concentration initiale de l'éthanol dans la phase gaz passe de 50 à 300 mg.m⁻³ avec une humidité relative inférieure à 5%. Dans le cas de M TiO₂ - zéolite, le temps de perçage est aussi réduit de plus de moitié lorsque C_0 croît de 50 à 300 mg.m⁻³.

L'humidité relative joue un rôle très important sur l'adsorption de l'éthanol en phase gazeuse sur M TiO₂ et M TiO₂ – zéolite. En effet, pour une même concentration en éthanol, le temps de perçage à 50% est fortement réduit lorsque l'humidité relative augmente. Pour une concentration en éthanol de 50 mg.m⁻³ par exemple, le temps est réduit de 94 et 88% pour M TiO₂ et M TiO₂ – zéolite respectivement lorsque l'humidité relative dans la phase gaz croît de 5 à 60%. Il est aussi possible de remarquer que lorsque l'humidité relative est stabilisée à

60%, les temps de perçage $t_{p\ 50}$ ne varient plus quelle que soit la concentration en éthanol ou l'humidité relative. Ce comportement implique une forte adsorption de l'eau sur les sites actifs des médias M TiO₂ et M TiO₂ -zéolite. De telles constatations sur l'influence de la présence de vapeur d'eau ont été faites par Cal et al. [1996] pour l'adsorption de l'acétone et du benzène sur des tissus de carbone activé [Huang et al., 2003], ainsi que par Ao et Lee [2003] pour l'adsorption de NO sur du TiO₂. Ces observations traduisent bien la compétition des espèces gazeuses sur les sites d'adsorption.

De manière générale, pour des conditions identiques de concentration en éthanol et d'humidité relative en phase gazeuse, les temps $t_{p\ 50}$ sont supérieurs lorsque l'adsorption a lieu sur le média M TiO₂ que sur le média M TiO₂ – zéolite. Pour les conditions $C_0 = 50\text{ mg.m}^{-3}$ et une humidité relative de l'ordre de 5%, le temps $t_{p\ 50}$ est égal à 9,8 min pour M TiO₂ alors qu'il n'est que de 5,8 min pour M TiO₂ – zéolite.

Nguyen Dinh An [2001] a montré que pour un média de type M TiO₂ produit également par Ahlstrom, la silice adsorbe peu de méthanol en phase gaz en condition dynamique. Il est donc possible de supposer que seuls le dioxyde de titane et la zéolite jouent un rôle dans l'adsorption de l'éthanol gazeux. Etant donné les surfaces développées par le TiO₂ et la zéolite, les surfaces d'adsorption développées par les médias sont approximées à environ 4,2 et 5,2 m² pour M TiO₂ et M TiO₂ – zéolite respectivement. Ces valeurs de surface sont en désaccord avec une meilleure adsorption de l'éthanol gazeux sur le média M TiO₂. La zéolite n'aurait donc pas de rôle d'adsorbant pour l'éthanol comme l'avait constaté Thevenet et al. [2005] pour l'adsorption de l'acétylène en phase gaz sur ce type de média.

III.1.1.2. Influence de la vitesse d'écoulement de la phase gazeuse

Pour l'adsorption sur M TiO₂ – zéolite, les courbes de perçage de l'éthanol en phase gaz ont été réalisées pour plusieurs vitesses d'écoulement de la phase gazeuse au sein du réacteur (U_0) traversant le média. Ces expérimentations se sont déroulées pour une valeur constante de concentration initiale en éthanol ($C_0 = 250\text{ mg.m}^{-3}$) et une humidité relative constante de l'ordre de 5%. Les courbes de perçage représentant les variations du rapport C/C_0 en fonction du temps sont présentées sur la Figure III.4.

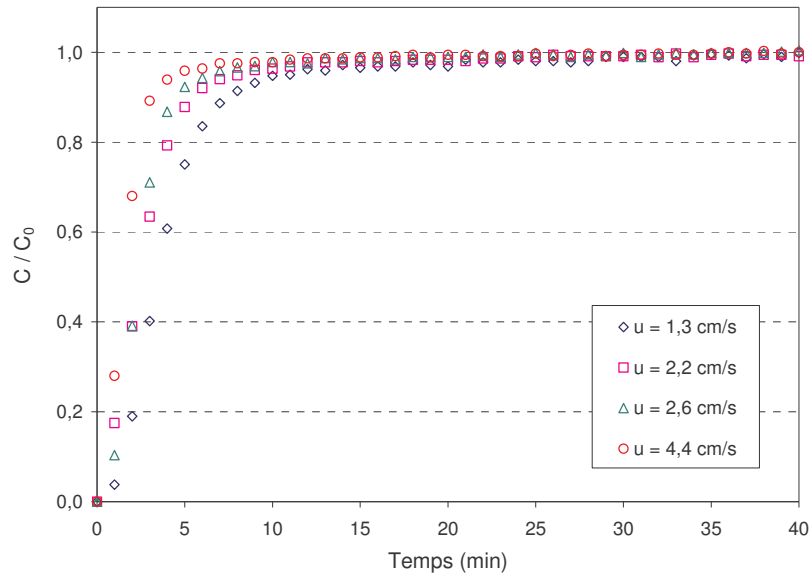


Figure III.4 : Courbes de perçage pour l'éthanol sur M TiO₂ - zéolite pour $C_0 = 250 \text{ mg.m}^{-3}$ et $H < 5\%$ pour différentes vitesses de passage

Les pentes des courbes de perçage en début d'adsorption sont modifiées avec l'hydrodynamique. En effet, lorsque la vitesse de passage croît de 1,3 à 4,4 cm.s^{-1} , la pente devient de plus en plus importante. Ces constatations sont en accord avec le fait que lorsque la vitesse de passage augmente, la vitesse de déplacement du front d'adsorption est plus importante.

De la même manière que précédemment, les temps de perçage à 50%, $t_{p\ 50}$, sont calculés et rassemblés dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Temps de perçage à 50% de l'éthanol en minutes pour différentes conditions de vitesse de passage à $C_0 = 250 \text{ mg/m}^3$ et $HR < 5\%$ sur le média de M TiO₂ - zéolite

Vitesse u (cm/s)	1,3	2,2	2,6	4,4
$t_{p\ 50}$ (min)	3,5	2,4	1,8	1,5

Il apparaît que le temps de perçage est réduit de 3,5 à 1,5 min lorsque la vitesse d'écoulement de la phase gazeuse dans le réacteur augmente de 1,3 à 4,4 cm.s^{-1} . Ce comportement est prévisible puisque l'augmentation de la vitesse de passage au sein du média se traduit par une sortie du front d'adsorption plus rapide et ainsi un temps de perçage plus court pour une même quantité d'adsorbant, une même concentration en éthanol et une même humidité relative dans la phase gazeuse.

III.1.1.3. Modélisation des courbes de perçage de l'éthanol

Le modèle retenu pour modéliser les courbes de perçage de l'éthanol est le modèle de Yoon et Nelson [1984] qui correspond à une adaptation du modèle de Bohart et Adams [1920]. La solution particulière s'exprime selon l'équation Eq. III.1 présentée dans le paragraphe I.3.3.4.2.

$$t = \tau_{50} + \frac{1}{k'} \ln \frac{C_0}{C_0 - C} \quad \text{Eq. III.1}$$

Où C_0 la concentration initiale en adsorbat dans la phase gazeuse (mg.m⁻³), C la concentration de l'adsorbat dans la phase gazeuse en sortie (mg.m⁻³), t le temps (min), k' la constante de vitesse (min⁻¹), τ_{50} le temps nécessaire pour un perçage de l'adsorbat à 50% (min).

Ce modèle simple est basé sur l'hypothèse que la variation de probabilité d'adsorption de l'adsorbat est proportionnelle à la probabilité d'adsorption et de désorption de l'adsorbat sur l'adsorbant. L'avantage de ce modèle est d'obtenir une équation simple pour décrire les courbes de perçage (Eq. III.2) et ne requiert pas de connaissance sur les caractéristiques de l'adsorbat, du type d'adsorbant et des propriétés physiques du lit d'adsorbant.

$$C = \frac{C_0 e^{k'(t-\tau_{50})}}{1 + e^{k'(t-\tau_{50})}} \quad \text{Eq. III.2}$$

Ce modèle est adapté à notre étude puisque notre but n'est pas de faire une étude approfondie de l'adsorption des composés sur les médias employés mais d'avoir des outils suffisamment simples et efficaces pour décrire les phénomènes d'adsorption.

Un exemple de courbe de perçage de l'éthanol en phase gazeuse et de son modèle sont présentés sur la Figure III.5.

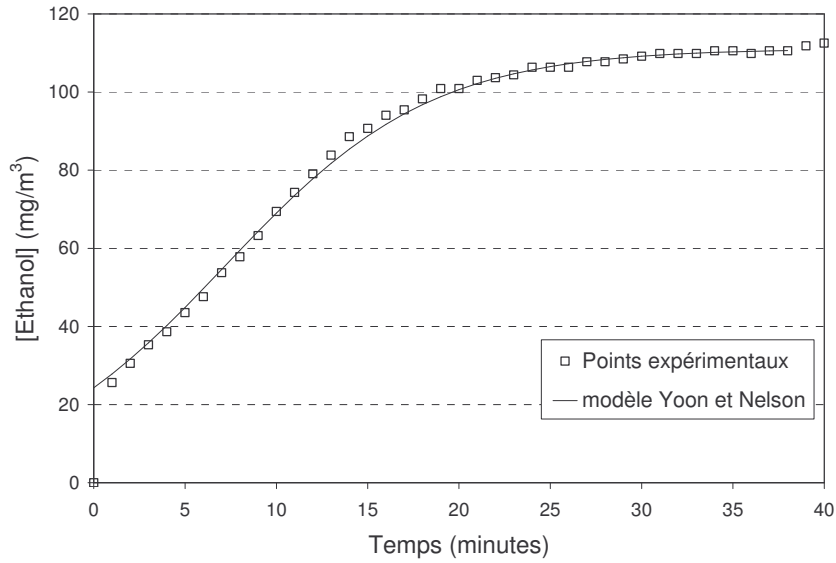


Figure III.5 : Modélisation de la courbe de perçage de l'éthanol sur M TiO₂ pour $C_0 = 100 \text{ mg/m}^3$ et $HR < 5\%$

La méthode des moindres carrés a été utilisée pour déterminer les valeurs de τ_{50} et k' à l'aide du logiciel XLStat utilisable sous Microsoft Excel. Dans le cas de la Figure III.5, les valeurs de τ_{50} et k' sont respectivement de 7,6 min et $0,20 \text{ min}^{-1}$.

La modélisation prédit de façon correcte la courbe de perçage au vue de la comparaison des valeurs expérimentales et prédites. Cependant cette modélisation ne prend pas en compte les conditions initiales de l'adsorption où pour $t = 0$, $C_s = 0 \text{ mg.m}^{-3}$. En effet lorsque t tend

vers 0, C tend vers $\frac{C_0 e^{-k' \tau_{50}}}{1 + e^{-k' \tau_{50}}}$.

Le Tableau III.4 résume l'ensemble des résultats obtenus pour le temps de perçage à 50% τ_{50} et la constante de vitesse k' pour l'adsorption de l'éthanol en phase gaz sur les médias M TiO₂ et M TiO₂ – zéolite. Les R^2 représentent les coefficients de corrélation obtenus.

Tableau III.4 : Paramètres de modélisation des courbes de perçage de l'éthanol sur M TiO₂ et M TiO₂ - zéolite

Concentration mg.m ⁻³	Humidité %	M TiO ₂			M TiO ₂ - zéolite		
		τ_{50}	k'	R ²	τ_{50}	k'	R ²
		min	min ⁻¹		min	min ⁻¹	
50	< 5	11,0	0,16	0,972	6,4	0,23	0,992
	30	2,2	0,84	0,978	1,2	1,80	0,983
	60	0,8	9,40	0,993	0,8	9,42	0,994
100	< 5	7,6	0,20	0,989	5,6	0,49	0,995
	30	1,7	1,24	0,985	1,1	1,98	0,986
	60	1,3	1,84	0,960	0,9	5,94	0,998
150	< 5	-	-	-	4,5	0,59	0,998
	30	-	-	-	1,0	2,26	0,980
	60	-	-	-	0,8	6,89	0,998
200	< 5	5,8	0,46	0,997	3,3	0,85	0,996
	30	1,7	1,12	0,976	1,0	2,44	0,987
	60	0,8	8,48	0,998	0,8	8,51	0,999
250	< 5	-	-	-	2,5	0,90	0,996
	30	-	-	-	1,6	2,07	0,996
	60	-	-	-	0,8	7,14	0,999
300	< 5	4,3	0,53	0,996	2,2	0,99	0,990
	30	1,2	1,55	0,984	0,9	2,78	0,993
	60	0,8	8,62	0,999	0,8	9,80	1,000

Le modèle de Yoon et Nelson [1984], de façon générale, permet de bien décrire les courbes de perçage de l'éthanol sur les médias M TiO₂ et M TiO₂ – zéolite puisque le coefficient de corrélation le plus faible est de 0,96 dans nos conditions expérimentales. Les valeurs de τ_{50} sont très proches des valeurs de $t_{p\ 50}$ qui correspondent au temps de perçage de l'éthanol à 50%, en effet l'écart maximum observé est de 20%.

La constante de vitesse k' peut être illustrée par la pente de la courbe de perçage du composé en début de phase d'adsorption. Ainsi plus k' est grand et plus la pente de la courbe en début d'expérimentation est importante. Il est possible de constater que les constantes k' augmentent lorsque la concentration en éthanol et l'humidité relative en phase gazeuse augmentent. Ces remarques sont en accord avec celles observées dans le paragraphe III.1.1.1 qui signifient que la vitesse du front d'adsorption est plus grande lorsque la concentration en éthanol et l'humidité relative en phase gazeuse augmentent.

Le modèle peut aussi être utilisé lorsque la vitesse d'écoulement est modifiée. Le Tableau III.5 présente les résultats obtenus pour la modélisation des courbes de perçage de l'éthanol (τ_{50} et k') et les temps de perçage à 50% $t_{p\ 50}$ obtenus graphiquement.

Tableau III.5 : Paramètres de modélisation des courbes de perçage de l'éthanol sur M TiO₂ – zéolite pour $C_0 = 250 \text{ mg/m}^3$ et HR < 5%

Vitesse (cm/s)	1,3	2,2	2,6	4,4
$t_{p\ 50}$ (min)	3,5	2,4	1,8	1,5
τ_{50} (min)	3,7	2,5	1,9	1,6
k' (min ⁻¹)	0,79	0,90	1,47	1,64
R^2	0,991	0,996	0,994	0,996

Les coefficients de corrélation montrent une bonne adéquation entre le modèle et les points expérimentaux puisqu'ils sont de l'ordre de 0,99. La comparaison des temps de perçage à 50% obtenus des deux manières illustre qu'ils sont similaires car l'écart n'excède pas 7% et la constante de vitesse augmente lorsque la vitesse de passage augmente ce qui semble en accord avec les observations faites dans le paragraphe III.1.1.2.

III.1.2. Adsorption de l'hexanoate d'éthyle

III.1.2.1. Influence de la concentration en hexanoate d'éthyle et de l'humidité relative

L'étude de l'adsorption de l'hexanoate d'éthyle, le polluant cible sélectionné à partir des campagnes d'analyses Naturamole, a aussi été menée. Les courbes de perçage représentant le rapport C / C_0 de l'hexanoate d'éthyle en phase gazeuse en fonction du temps sont regroupées sur les figures Figure III.6 et Figure III.7 pour l'adsorption, respectivement, sur M TiO₂ et une humidité relative de 30% et sur M TiO₂ - zéolite et une humidité relative de l'ordre de 5%. L'influence de l'humidité est illustrée sur la Figure III.8 qui représente les courbes de perçage de l'hexanoate d'éthyle en phase gazeuse sur M TiO₂ pour les 3 humidités étudiées : 5, 30 et 60%.

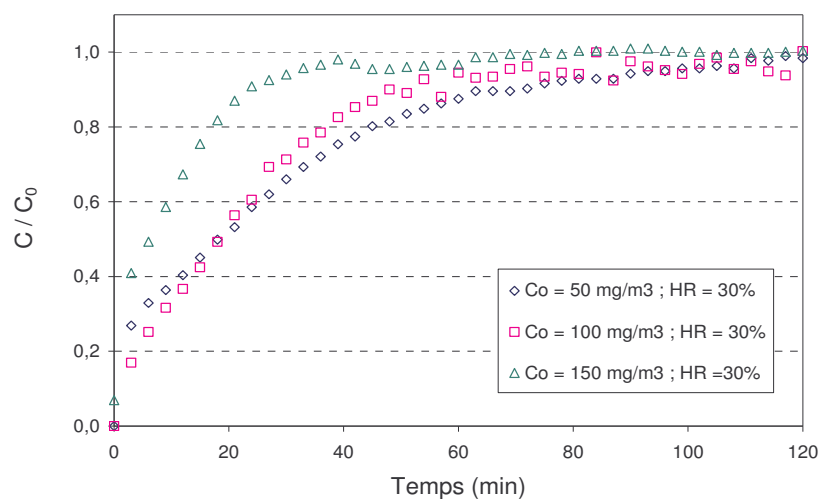


Figure III.6 : Courbes de perçage de l'hexanoate d'éthyle sur M TiO₂ (HR = 30%)

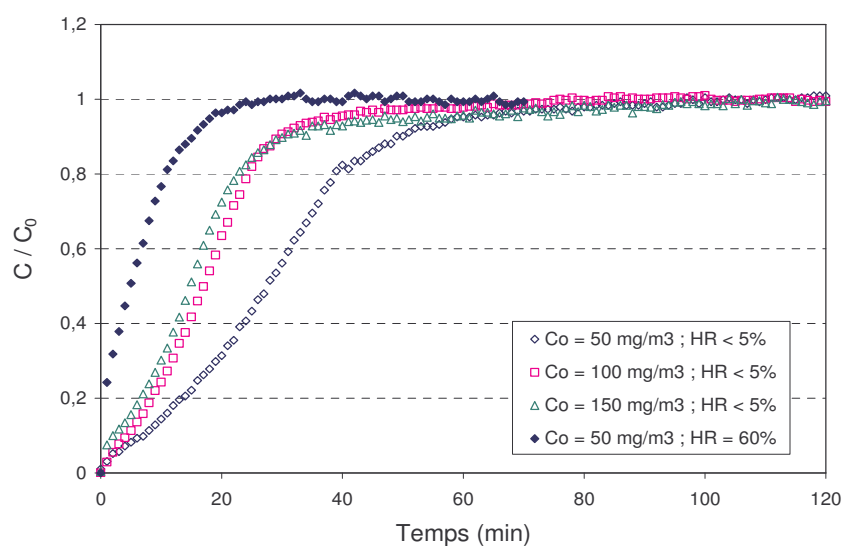


Figure III.7 : Courbes de perçage de l'hexanoate d'éthyle sur M TiO₂ - zéolite (HR < 5%)

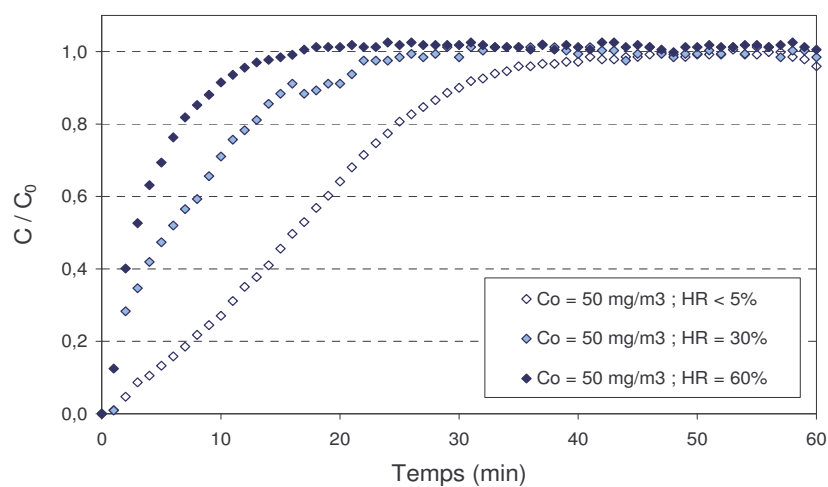


Figure III.8 : Courbes de perçage de l'hexanoate d'éthyle sur M TiO₂ zéolite ($C_0 = 50 \text{ mg.m}^{-3}$)

Quelle que soit la concentration en hexanoate d'éthyle dans le flux gazeux en entrée de réacteur, le perçage est quasiment immédiat pour les médias M TiO₂ et M TiO₂ – zéolite.

Comme dans le cas de l'adsorption de l'éthanol en phase gazeuse, les pentes des courbes de perçage en début d'adsorption sont similaires, que l'adsorption de l'hexanoate d'éthyle ait lieu sur M TiO₂ ou M TiO₂ – zéolite. Ceci traduit une cinétique d'adsorption identique pour les deux médias.

Les pentes des courbes de perçage en début d'adsorption sont plus importantes lorsque la concentration en hexanoate d'éthyle et l'humidité relative en entrée de réacteur augmentent, ce qui est en accord avec les observations déjà effectuées dans le cadre de l'adsorption de l'éthanol en phase gazeuse sur les médias M TiO₂ et M TiO₂ – zéolite.

Les temps de perçage pour un rapport C / C_0 égal à 50%, $t_{p\ 50}$, sont présentés, pour le média M TiO₂, dans le Tableau III.6 et pour le média M TiO₂ – zéolite dans le Tableau III.7.

Tableau III.6 : Temps de perçage à 50% de l'hexanoate d'éthyle en minutes pour différentes conditions sur le média M TiO₂

		Humidité (%)		
		<5	30	60
C_0 (mg.m ⁻³)	50	39,3	18,1	4,2
	100	33,9	12,5	4,5
	150	22,4	13,8	0,6

Tableau III.7 : Temps de perçage à 50% de l'hexanoate d'éthyle en minutes pour différentes conditions sur le média M TiO₂ - zéolite

		Humidité (%)		
		<5	30	60
C_0 (mg.m ⁻³)	50	27,6	16,6	4,9
	100	17,0	8,1	2,8
	150	14,8	6,2	4,0

Le temps de perçage à 50% de l'hexanoate d'éthyle est réduit d'un facteur deux environ lorsque la concentration initiale C_0 d'hexanoate d'éthyle en phase gazeuse passe de 50 à 150 mg.m⁻³ en présence d'une humidité relative d'environ 5% pour les médias M TiO₂ et M TiO₂ – zéolite.

L'humidité relative a une influence importante sur les valeurs du temps de perçage à 50%. En effet, $t_{p\ 50}$ est réduit de 89 et 82% pour les médias M TiO₂ et M TiO₂ – zéolite

respectivement lorsque l'humidité relative croît de 5 à 60% et pour une concentration d'hexanoate d'éthyle en entrée de réacteur de 50 mg.m⁻³.

Ainsi les mêmes conclusions que pour l'adsorption de l'éthanol peuvent être tirées : du fait de la compétition entre les deux espèces, ester et eau, le perçage est plus rapide lorsque l'on augmente l'humidité relative. Il en est de même lorsque la concentration initiale augmente.

III.1.2.2. Modélisation des courbes de perçage de l'hexanoate d'éthyle

Le modèle de Yoon et Nelson a été utilisé pour décrire les courbes de perçage de l'hexanoate d'éthyle en phase gazeuse sur les médias M TiO₂ et M TiO₂ – zéolite. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III.8.

Tableau III.8 : Paramètres de modélisation des courbes de perçage pour l'hexanoate d'éthyle sur M TiO₂ et M TiO₂ - zéolite

Concentration mg.m ⁻³	Humidité %	M TiO ₂			M TiO ₂ - zéolite		
		τ_{50} min	k' min ⁻¹	R ²	τ_{50} min	k' min ⁻¹	R ²
50	< 5	36,4	0,04	0,991	27,3	0,10	0,999
	30	19,6	0,05	0,981	17,4	0,11	0,993
	60	5,5	0,18	0,960	5,4	0,26	0,984
100	< 5	33,7	0,04	0,994	16,9	0,17	0,998
	30	13,8	0,07	0,985	8,7	0,19	0,980
	60	6,0	0,20	0,951	3,1	0,65	0,989
150	< 5	22,1	0,08	0,991	14,9	0,16	0,992
	30	14,7	0,10	0,991	9,3	0,27	0,997
	60	6,7	0,17	0,979	4,2	0,54	0,996

Les coefficients de corrélation R² montrent une bonne adéquation entre le modèle et les points expérimentaux puisque le coefficient le plus faible est de l'ordre de 0,95. La comparaison des temps de perçage à 50% obtenus à partir du modèle ou de la détermination graphique illustre qu'ils sont similaires car l'écart n'excède pas 15%. La constante de vitesse augmente lorsque la concentration initiale en hexanoate d'éthyle et l'humidité relative en phase gazeuse augmentent ce qui est en accord avec les observations faites pour l'adsorption de l'éthanol sur les médias M TiO₂ et M TiO₂ – zéolite dans le paragraphe III.1.1.2.

III.2. Capacité d'adsorption

A partir des courbes de perçage obtenues et présentées dans le paragraphe III.1, on peut, par intégration et prise en compte du débit, connaître la masse de polluant adsorbée au cours de l'expérience. Cette quantité ramenée à la masse de média permet de déterminer la capacité d'adsorption globale du média à l'aide de l'équation Eq. III.3.

$$q = \frac{Q}{m_{\text{ads}}} \int_0^t (C_0 - C) dt \quad \text{Eq. III.3}$$

Cette capacité d'adsorption globale est représentative de l'adsorption des différents constituants des médias : TiO₂, composants du réseau fibreux, silice et zéolite dans le cas du média M TiO₂ -zéolite. La première hypothèse est de supposer que seuls les éléments TiO₂ et zéolite participent de façon significative à l'adsorption des polluants. Nguyen Dinh An [2001] a calculé la capacité d'adsorption de la silice pour le méthanol en phase gazeuse et a obtenu 1,8 mg.g⁻¹ alors que pour le TiO₂, elle est de 36 mg.g⁻¹ dans les mêmes conditions. Nous supposons aussi que la silice forme un film « imperméabilisant » qui fait que le support fibreux n'est pas accessible aux polluants gazeux. Dans le cas des médias M TiO₂ et M TiO₂ - zéolite, les capacités d'adsorption seront exprimées en mg de composé gazeux par g de TiO₂ mis en œuvre dans le réacteur. Cela permet de s'affranchir des éventuelles hétérogénéités d'enduction de catalyseur sur le support fibreux et présente l'avantage de permettre la comparaison quantitative des résultats obtenus.

Ces capacités d'adsorption présentent l'intérêt de pouvoir faire une comparaison entre l'adsorption de différents composés et de pouvoir proposer des éléments de dimensionnement pour un passage à une échelle supérieure de mise en œuvre du procédé d'adsorption.

III.2.1. Capacité d'adsorption de l'éthanol

III.2.1.1. Influence de la concentration en éthanol et de l'humidité relative

Les capacités d'adsorption de l'éthanol en fonction de la concentration en entrée de réacteur sont présentées sur les figures Figure III.9 et Figure III.10 pour l'adsorption sur M TiO₂ et M TiO₂ - zéolite respectivement.

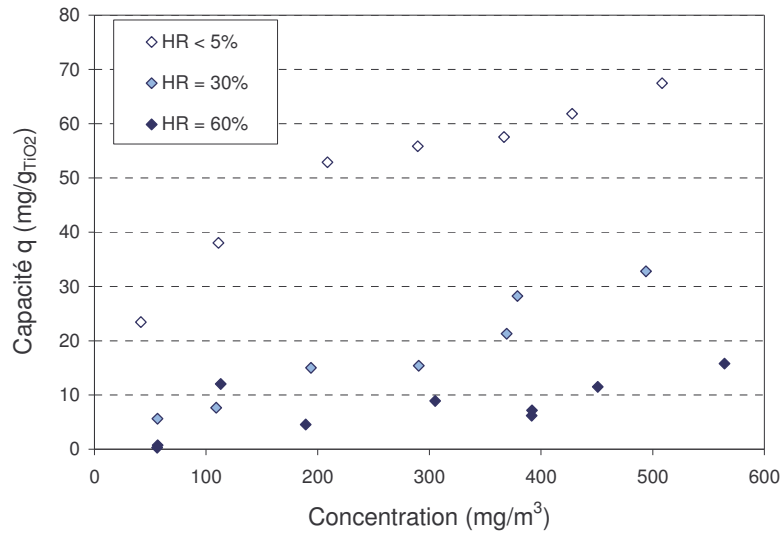


Figure III.9 : Capacité d'adsorption de l'éthanol sur M TiO₂ pour HR < 5%, 30%, 60% à T_{ambiante}

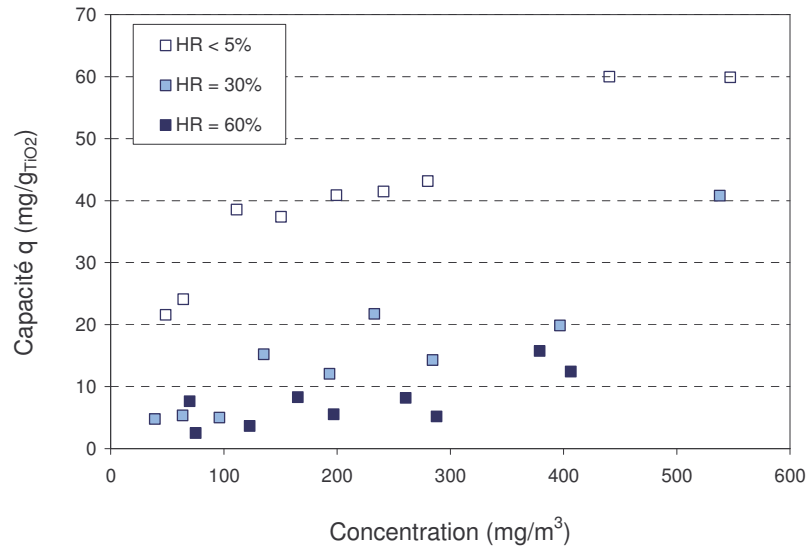


Figure III.10 : Capacité d'adsorption de l'éthanol sur M TiO₂ - zéolite pour HR < 5%, 30%, 60% à T_{ambiante}

La capacité d'adsorption décroît lorsque le taux d'humidité dans la phase gaz augmente et lorsque la concentration en polluant gazeux diminue. En effet, lorsque la concentration en éthanol dans le flux gazeux augmente de 50 à 300 mg/m³, les capacités d'adsorption sont augmentées, pour une humidité relative dans le flux gazeux de l'ordre de 5% et les médias M TiO₂ et M TiO₂ - zéolite, de 23 à 56 mg.g_{TiO2}⁻¹ respectivement. Par ailleurs, pour une humidité variant de 5 à 60% et une concentration en adsorbant constante, les capacités d'adsorption sont beaucoup plus faibles. Par exemple, pour M TiO₂ - zéolite et une concentration d'éthanol en entrée de réacteur de 200 mg.m⁻³, les capacités d'adsorption diminuent de 40 à 5 mg.g_{TiO2}⁻¹ lorsque l'humidité relative dans le flux gazeux passe de 5 à 60%. Ceci traduit la forte compétition de l'eau et de l'éthanol sur les sites d'adsorption du

TiO₂ qui aura un impact sur la photodégradation de l'éthanol en phase gazeuse sur TiO₂ [Obee et Brown, 1995]. Pour une faible humidité, les molécules d'éthanol rivalisent, à la surface du TiO₂, avec les molécules d'eau mais peuvent aussi s'absorber et se dissoudre dans l'eau déjà adsorbée. Pour des taux d'humidité élevés, la compétition sur les sites d'adsorption est déséquilibrée par la plus grande proportion d'eau. Un film d'eau peut se former et empêcher l'adsorption de l'éthanol sur le TiO₂ [Zhang et al., 2007].

III.2.1.2. Influence de la vitesse d'écoulement

Les courbes de perçage de l'éthanol à 250 mg.m⁻³ ont été réalisées pour plusieurs vitesses d'écoulement du flux gazeux au sein du réacteur pour M TiO₂ - zéolite. Il est donc possible de déterminer les capacités d'adsorption rassemblées dans le Tableau III.9.

Tableau III.9 : Capacité d'adsorption de l'éthanol sur M TiO₂ – zéolite pour différentes vitesses d'écoulement (C₀ = 250 mg.m⁻³ et HR < 5%)

Vitesse (cm/s)	1,3	2,2	2,6	4,4
Capacité (mg/g _{TiO2})	38,4	41,5	41,3	55,0

Les capacités d'adsorption semblent augmenter lorsque la vitesse de passage au sein du réacteur augmente. Cette constatation confirme que l'adsorption de l'éthanol sur le dioxyde de titane est limitée par le transfert de matière.

III.2.1.3. Modélisation des capacités d'adsorption de l'éthanol

D'une manière générale, les isothermes d'adsorption sont déterminées à partir d'essais réalisés en réacteur fermé. Les isothermes sont ensuite employées pour évaluer le comportement de l'adsorbant en réacteur ouvert, type lit fixe. Etant donné que notre étude ne s'est focalisée sur l'adsorption que pour obtenir les éléments nécessaires à la photocatalyse, l'étude en réacteur batch n'a pas été réalisée. Cependant, les capacités d'adsorption obtenues à partir des courbes de perçage seront modélisées à partir du modèle de Langmuir afin de confirmer la faible contribution de la zéolite à l'adsorption du polluant.

Le modèle de Langmuir s'écrit de la façon suivante :

$$q = \frac{q_{\max} b C}{1 + b C} \quad \text{Eq. III.4}$$

où b la constante de Langmuir (m³.mg⁻¹) et q_{\max} la capacité maximale adsorption (mg.g⁻¹) sont les 2 paramètres à déterminer à partir de la méthode des moindres carrés grâce au logiciel XLStat.

Les valeurs de b et q_{\max} sont rassemblées dans le Tableau III.10 et les courbes obtenues pour représenter l'isotherme d'adsorption de l'éthanol sur les médias M TiO₂ et M TiO₂ – zéolite sont illustrées sur la Figure III.11 pour une humidité relative dans le flux gazeux de l'ordre de 5%.

Tableau III.10 : Paramètre du modèle de Langmuir pour les capacités de l'éthanol

Média	q_{\max} (mg.g _{TiO₂} ⁻¹)	b (m ³ .mg ⁻¹)	R^2
M TiO ₂	78,1	0,009	0,982
M TiO ₂ - zéolite	71,2	0,008	0,912

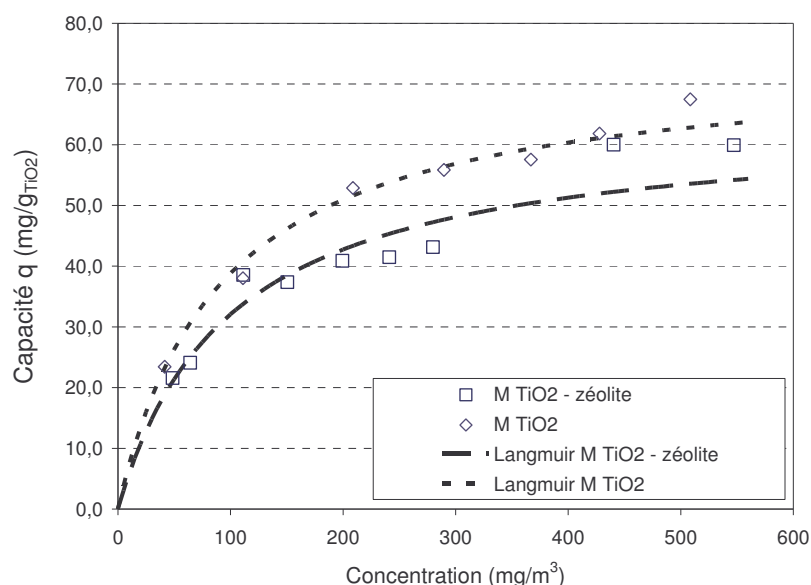


Figure III.11 : Adsorption de l'éthanol sur les médias M TiO₂ et M TiO₂ - zéolite pour toutes concentrations et HR < 5% à T_{ambiante}

Les capacités maximales d'adsorption de 78 et 71 mg d'éthanol par gramme de TiO₂ pour les médias M TiO₂ et M TiO₂ – zéolite respectivement, déterminées par le modèle de Langmuir, montrent que l'apport de la zéolite n'est pas significatif en terme d'adsorption sur ce type de média. Les constantes d'adsorption sont très similaires, 0,009 et 0,008 m³.mg⁻¹ pour M TiO₂ et M TiO₂ - zéolite. Les faibles coefficients de corrélation obtenus peuvent s'expliquer en partie par le fait que les expériences ont été réalisées à température ambiante et non dans un système totalement isotherme.

Le modèle de Langmuir est un modèle d'adsorption pour un seul composé. A faible humidité relative, la compétition entre l'éthanol et l'eau sur les sites d'adsorption a été négligée. Dans le cas des humidités relatives plus importantes dans le flux gazeux, il semble difficile de négliger le poids de l'eau sur l'adsorption puisque la concentration en vapeur d'eau est 70 ou

150 fois supérieure à la concentration en éthanol en phase gazeuse pour les humidités relatives de 30 et 60% respectivement.

III.2.2. Capacité d'adsorption de l'hexanoate d'éthyle

III.2.2.1. Influence de la concentration en hexanoate d'éthyle et de l'humidité relative

Les capacités d'adsorption de l'hexanoate d'éthyle ont aussi été calculées. Elles sont représentées en fonction de la concentration en hexanoate d'éthyle en phase gaz à l'entrée du réacteur sur la Figure III.12 et la Figure III.13 pour l'adsorption sur M TiO₂ et M TiO₂ – zéolite respectivement.

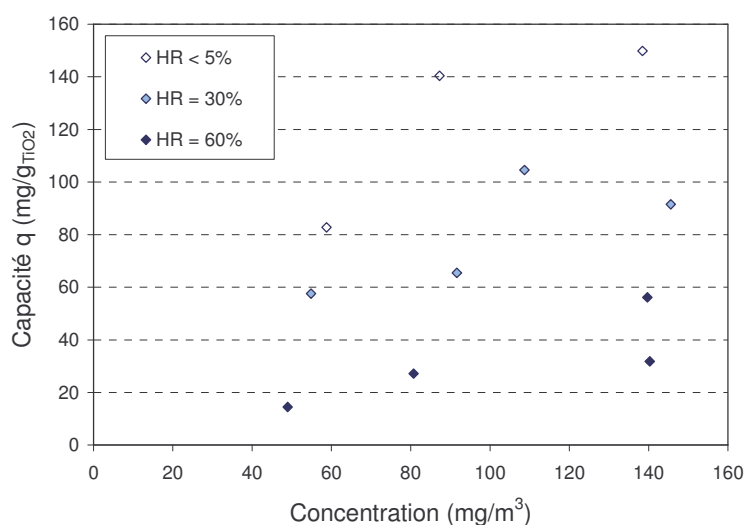


Figure III.12 : Quantité maximale d'adsorption de l'hexanoate d'éthyle sur M TiO₂ pour toutes concentrations et HR < 5%, 30%, 60% à T_{ambiante}

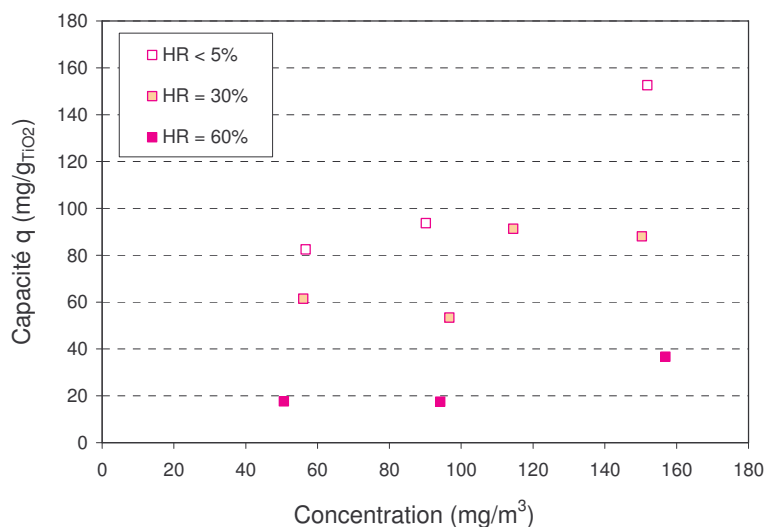


Figure III.13 : Quantité maximale d'adsorption de l'hexanoate d'éthyle sur M TiO₂ - zéolite pour toutes concentrations et HR < 5%, 30%, 60% à T_{ambiante}

Les capacités d'adsorption de l'hexanoate d'éthyle augmentent lorsque la concentration en entrée de réacteur augmente. En effet, pour l'adsorption sur M TiO₂ et une humidité relative de 5%, la capacité d'adsorption de l'hexanoate d'éthyle croît de 83 à 150 mg.gTiO₂⁻¹ lorsque la concentration en hexanoate d'éthyle augmente de 50 à 150 mg.m⁻³.

Il apparaît aussi que l'humidité relative en phase gaz joue un rôle déterminant sur la capacité d'adsorption de l'hexanoate d'éthyle. Cette dernière est diminuée de 150 à 32 mg.gTiO₂⁻¹, pour une concentration en hexanoate d'éthyle en entrée de réacteur fixée à 150 mg.m⁻³, lorsque l'humidité est augmentée de 5 à 60% dans le cas du média M TiO₂.

Pour des conditions de concentrations de 150 mg.m⁻³ et des humidités relatives de 5 et 60%, les capacités maximales d'adsorption de l'hexanoate d'éthyle sont respectivement de 153 et 37 mg.gTiO₂⁻¹ pour le média M TiO₂ -zéolite. Les faibles écarts par rapport à l'adsorption sur M TiO₂ montrent le faible apport de la zéolite pour l'adsorption de l'hexanoate d'éthyle.

Pour une concentration d'environ 150 mg.m⁻³, les capacités d'adsorption de l'hexanoate d'éthyle sont trois fois supérieures à celles de l'éthanol sur TiO₂ pour une humidité de l'ordre de 5%. L'affinité du dioxyde de titane est donc plus élevée pour l'hexanoate d'éthyle que pour l'éthanol.

III.2.2.2. Modélisation de la capacité d'adsorption de l'hexanoate d'éthyle

Dans le cas de l'hexanoate d'éthyle, le faible nombre de points ne permet pas une modélisation classique de type Langmuir satisfaisante comme effectuée dans le cadre de l'adsorption de l'éthanol. Les plans d'expérience ont été alors utilisés. Un plan factoriel 3² complet a été élaboré pour modéliser les capacités d'adsorption. Cet outil présente

l'avantage de prendre en compte l'influence de la concentration et de l'humidité en ne réalisant que 11 expériences lorsque le centre du domaine d'étude est répété. Le logiciel utilisé est DesignExpert. Un plan d'expérience est alors réalisé pour les capacités d'adsorption du TiO₂ pour les facteurs : Concentration initiale en hexanoate d'éthyle exprimée en mg.m⁻³ et l'humidité de l'effluent gazeux en mg.m⁻³ en entrée de réacteur. Les courbes de réponses sont représentées sur la Figure III.14 et la Figure III.15 pour les médias M TiO₂ et M TiO₂ - zéolite respectivement.

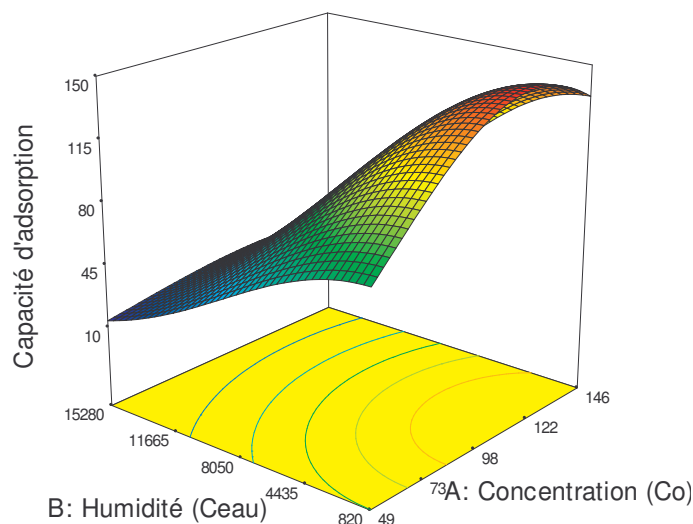


Figure III.14 : Modélisation de la capacité d'adsorption pour M TiO₂

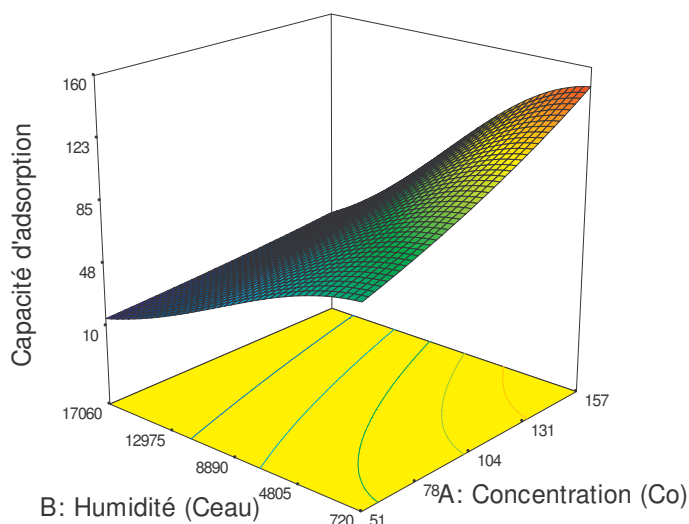


Figure III.15 : Modélisation de la quantité adsorbée pour M TiO₂ - zéolite

Cette méthode permet d'obtenir une équation reliant la quantité adsorbée à la concentration initiale et à la concentration en eau. Le logiciel recommande une transformation par un

logarithme pour une meilleure modélisation de la réponse et fournit l'équation suivante pour la capacité d'adsorption de l'hexanoate d'éthyle sur le média M TiO₂.

$$\ln q = 3,19 + 30,08 \times 10^{-3} \times [C_0] + 1,31 \times 10^{-5} \times [C_{\text{eau}}] - 1,31 \times 10^{-4} \times [C_0]^2 - 8,44 \times 10^{-9} \times [C_{\text{eau}}]^2 \quad \text{Eq. III.5}$$

Avec q en $\text{mg.g}_{\text{TiO}_2}^{-1}$, C_0 en mg.m^{-3} et C_{eau} en mg.m^{-3} .

L'interaction entre l'humidité et la concentration semble négligeable. Ce modèle possède un bon pouvoir descriptif et prédictif à la vue du coefficient de corrélation ajusté R^2 de 0,98.

Le même type d'équation peut être obtenu pour la capacité d'adsorption de l'hexanoate d'éthyle sur le média associant le TiO₂ et la zéolite.

$$\ln q = 4,05 + 6,07 \times 10^{-3} \times [C_0] - 2,64 \times 10^{-6} \times [C_{\text{eau}}] - 5,64 \times 10^{-9} \times [C_{\text{eau}}]^2 \quad \text{Eq. III.6}$$

Avec q en $\text{mg.g}_{\text{TiO}_2}^{-1}$, C_0 en mg.m^{-3} et C_{eau} en mg.m^{-3} .

Dans ce cas, en plus de l'interaction entre l'humidité et la concentration, l'effet quadratique sur la concentration initiale semble négligeable. Le coefficient de corrélation R^2 est ici aussi de 0,98 qui indique un pouvoir descriptif et prédictif satisfaisant dans le domaine d'étude.

III.3. Conclusions

L'adsorption d'une molécule organique à la surface du TiO₂ est une étape primordiale du processus de dégradation photocatalytique. Sa compréhension et sa quantification permet d'expliquer le comportement de certains couples photocatalyseur – COV lors de la photodégradation de ces derniers. Au cours de ce chapitre, plusieurs résultats ont été mis en évidence. L'éthanol et l'hexanoate d'éthyle s'adsorbent à la surface du TiO₂. Dans notre domaine d'étude de concentration, l'adsorption de l'éthanol peut être modélisée de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir. Il n'a pas été possible de vérifier ce fait pour l'adsorption de l'hexanoate d'éthyle cependant rien n'indique le contraire. L'influence de l'humidité relative sur l'adsorption des 2 composés a aussi été montrée. L'eau rentre en compétition sur les sites d'adsorption avec l'éthanol et l'hexanoate d'éthyle. Enfin, l'adsorption de l'hexanoate d'éthyle est plus importante que celle de l'éthanol. En effet, les capacités d'adsorption de l'ester sont supérieures à celle de l'alcool.

IV. Etude de la photocatalyse sur TiO_2

Une étape importante du processus photocatalytique est l'adsorption du composé à dégrader à la surface du catalyseur. Les résultats d'adsorption sur différents médias ont été traités dans le chapitre précédent. Dans cette partie, l'accent sera mis sur l'activité photocatalytique des médias M TiO_2 et M TiO_2 – zéolite sur les polluants cibles, l'éthanol et l'hexanoate d'éthyle, afin d'évaluer et de comparer les performances de chaque support. L'objectif est non seulement de les comparer mais aussi de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la dégradation dans l'objectif de proposer une solution performante pour résoudre les problèmes de Naturamole.

IV.1. Présentation des résultats

Afin de déterminer les performances de la dégradation photocatalytique d'un composé dans un réacteur continu, il est nécessaire de suivre l'évolution de la concentration du polluant ainsi que celle des intermédiaires de réaction en sortie de réacteur, tout en s'assurant que la concentration en entrée reste constante. Le photocatalyseur est préalablement saturé en composé étudié avant que la lampe ne soit allumée, ceci correspond à la phase d'adsorption vue dans le chapitre précédent. La Figure IV.1 illustre le déroulement d'une expérimentation en représentant l'évolution de la concentration en hexanoate d'éthyle en sortie du réacteur en fonction du temps : une première phase d'adsorption pour le temps compris entre 0 et 180 min, la lampe est alors allumée et la photocatalyse débute ce qui correspond à une décroissance de la concentration en sortie de réacteur en fonction du temps, jusqu'à une phase de stabilisation.

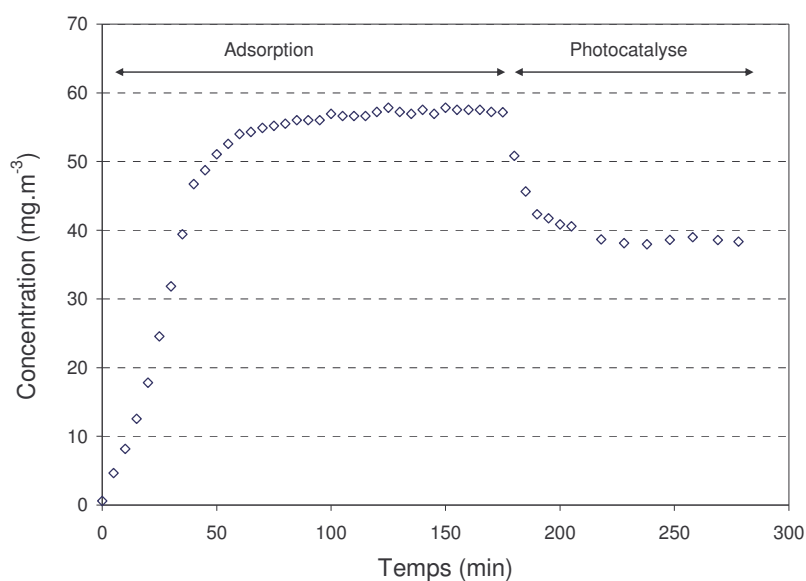


Figure IV.1 : Evolution de la concentration en hexanoate d'éthyle au cours des étapes d'adsorption et de photocatalyse pour $C_0 = 50 \text{ mg.m}^{-3}$ et $\text{HR} < 5\%$ sur M TiO_2

La Figure IV.2 regroupe l'évolution de la concentration en sortie de réacteur de l'éthanol rapportée à la concentration en entrée de réacteur lors de l'étape de photocatalyse sur le média M TiO_2 pour différentes conditions expérimentales.

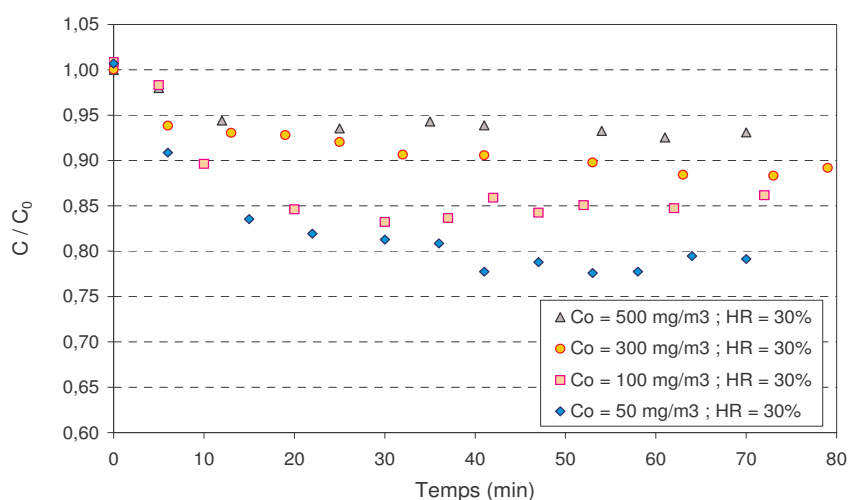


Figure IV.2 : Influence de C_0 sur la photodégradation de l'éthanol sur M TiO_2

Les courbes, pendant la phase de photocatalyse, peuvent être découpées en deux parties distinctes :

- ↻ Une première partie, pour t compris entre 0 et 30 min, où la concentration du composé en sortie de réacteur diminue ce qui correspond au régime transitoire et,
- ↻ une seconde partie où le rapport C/C_0 devient constant lorsque le régime stationnaire ou permanent est atteint.

A partir de ces courbes, il est possible de calculer le taux de conversion X du polluant cible. X correspond à la consommation du composé lors de la réaction. Ce nombre est sans dimension. Par définition, dans le cas de la mise en œuvre d'un système réactionnel dans un réacteur ouvert et avec l'hypothèse que le débit d'alimentation est égal au débit d'extraction, X s'écrit selon Eq. IV.1.

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad \text{Eq. IV.1}$$

Où C_0 concentration du composé en entrée de réacteur (mg.m^{-3}), C concentration du composé en sortie de réacteur (mg.m^{-3}).

C est déterminé à partir des courbes de photodégradation. Cette concentration correspond à la moyenne des concentrations mesurées lors du régime permanent.

La vitesse de réaction chimique peut être aussi déterminée à partir des courbes de dégradation. Elle est définie comme la quantité de matière transformée par unité de temps et par unité d'une grandeur extensive dépendant du système considéré : volume, surface, masse, etc. L'écriture du bilan massique sur le réacteur, supposé parfaitement agité en régime permanent, permet d'accéder à la vitesse de dégradation :

$$Q C_0 = Q C + r_w m_{\text{TiO}_2} \quad \text{Eq. IV.2}$$

$$r_w = \frac{Q(C_0 - C)}{m_{\text{TiO}_2}} \quad \text{Eq. IV.3}$$

Avec C_0 concentration en entrée de réacteur (mg.m^{-3}), C concentration en sortie de réacteur (mg.m^{-3}), Q débit volumique ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$), m_{TiO_2} masse de TiO₂ (g), r_w vitesse de dégradation du composé rapportée à la masse de photocatalyseur ($\text{mg.g}_{\text{TiO}_2}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

La vitesse de dégradation apparente, notée r (Eq. IV.4), peut aussi être exprimée en fonction d'une surface réactive.

$$r = \frac{Q(C_0 - C)}{S} \quad \text{Eq. IV.4}$$

Avec C_0 concentration en entrée de réacteur (mg.m^{-3}), C concentration en sortie de réacteur (mg.m^{-3}), Q débit volumique ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$), S surface du média (m^2), r vitesse de dégradation apparente ($\text{mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

IV.2. Influence du sens écoulement – irradiation

Le réacteur est conçu de manière à pouvoir étudier deux configurations différentes pour l'écoulement du flux gazeux par rapport à la direction de l'irradiation lumineuse. Celle-ci se faisant par le hublot supérieur, seule une face du catalyseur peut être éclairée. En revanche, pour le flux gazeux, le sens d'écoulement peut être du cône vers le hublot (contre-courant par rapport au flux de photons) ou du hublot vers le cône (co-courant avec le flux de photons). Ces deux configurations sont schématisées sur la Figure IV.3.

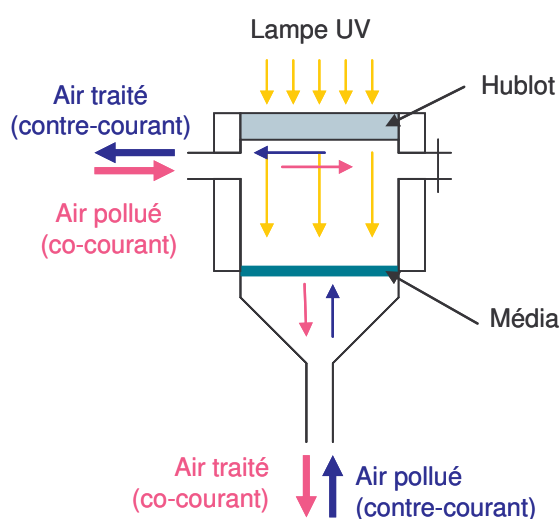


Figure IV.3 : Représentation schématique des sens d'écoulement

Les grandeurs étudiées sont celles présentées dans le chapitre précédent, taux de conversion X et vitesses de dégradation r_w , et sont résumées dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Taux et vitesses de dégradation pour les deux types d'écoulement pour la dégradation de l'éthanol sur le média M TiO₂

Concentration mg.m ⁻³	Humidité %	Contre-courant		Co-courant	
		X %	r_w mg.g ⁻¹ .s ⁻¹	X %	r_w mg.g ⁻¹ .s ⁻¹
50	<5	62,2	0,018 ± 0,002	63,7	0,022 ± 0,001
100	<5	31,3	0,024 ± 0,003	38,8	0,028 ± 0,001
200	<5	18,3	0,025 ± 0,002	20,6	0,029 ± 0,002
300	<5	12,9	0,027 ± 0,004	14,5	0,030 ± 0,002

Les résultats sont similaires quelle que soit la configuration employée. Aux incertitudes près, il est difficile de conclure sur une meilleure efficacité lorsque le flux de polluant rencontre tout d'abord la surface irradiée du média. Ces résultats sont en accord avec le fait que, lorsque la

lampe est allumée, la même quantité de catalyseur est activée et que les étapes d'adsorption et de réaction des composés à traiter avec le TiO₂ sont les mêmes quelle que soit la configuration employée.

Ces résultats impliquent également que, pour une lampe placée entre deux supports photocatalytiques, chaque média se comporte comme des étages de dégradation identiques montés en série.

Pour la suite de l'étude, le choix s'est porté sur la configuration où le flux de polluant et le flux de photons sont à contre-courant. En effet, dans cette configuration, les sites d'adsorption du catalyseur non actif ou de l'adsorbant sont occupés par le composé cible alors que dans la configuration « co-courant », le polluant cible et les intermédiaires réactionnels, formés par les réactions photocatalytiques, risquent d'entrer en compétition sur les sites d'adsorption et ainsi retarder les équilibres d'adsorption.

IV.3. Influence de la vitesse de passage

L'influence de la vitesse de passage sur les performances du média M TiO₂ – zéolite a aussi été étudiée. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Taux de conversion et vitesses de dégradation de l'éthanol sur le média M TiO₂ – zéolite pour différentes vitesses de passage, C₀ = 250 mg.m⁻³ et HR < 5%

Vitesse (cm/s)	1,3	2,2	2,6	4,4
X (%)	24,2	16,7	14,1	7,8
r _w (mg.s ⁻¹ .g _{TiO₂} ⁻¹)	0,035 ± 0,006	0,042 ± 0,004	0,042 ± 0,006	0,034 ± 0,005

Le temps de passage au sein du média influence donc considérablement le taux de conversion du composé. En effet, pour un temps de contact entre les molécules et le catalyseur important : pour une vitesse d'écoulement de 1,3 cm/s, la conversion du composé est meilleure, X = 24,2%. Lorsque le temps de contact est diminué, le taux de conversion est aussi diminué au lieu de 7,8% pour une vitesse de 4,4 cm/s.

Avec les incertitudes sur le calcul des vitesses de dégradation, il est cependant difficile de conclure que la vitesse de passage joue un rôle sur la cinétique de dégradation. En effet, les vitesses varient de 0,034 à 0,042 mg.s⁻¹.g_{TiO₂}⁻¹ avec des incertitudes pouvant atteindre 0,006 mg.s⁻¹.g_{TiO₂}⁻¹. Cette absence de variation de la vitesse de dégradation illustre bien que l'étape limitante ne correspond pas aux étapes de transfert de matière externe ou interne au niveau du catalyseur mais à l'étape de réaction.

Cette conclusion est aussi supposée dans le cas de la dégradation de l'hexanoate d'éthyle puisque d'une manière générale, la dégradation photocatalytique des COV est limitée par la cinétique chimique car la dégradation des COV suit une vitesse de type Langmuir-Hinshelwood.

IV.4. Vitesses de dégradation sur les médias M TiO_2 et M TiO_2 - zéolite

La Figure IV.4 présente l'évolution de la concentration en éthanol en sortie de réacteur rapportée à la concentration en entrée lors des expériences de dégradation sur M TiO_2 – zéolite en atmosphère humide (humidité relative de 30%) pour différentes conditions de concentrations. Les expériences de dégradation de l'éthanol pour une concentration initiale en alcool dans le flux gazeux de 300 mg.m^{-3} et trois humidités relatives différentes (<5, 30 et 60%) sont représentées sur la Figure IV.5.

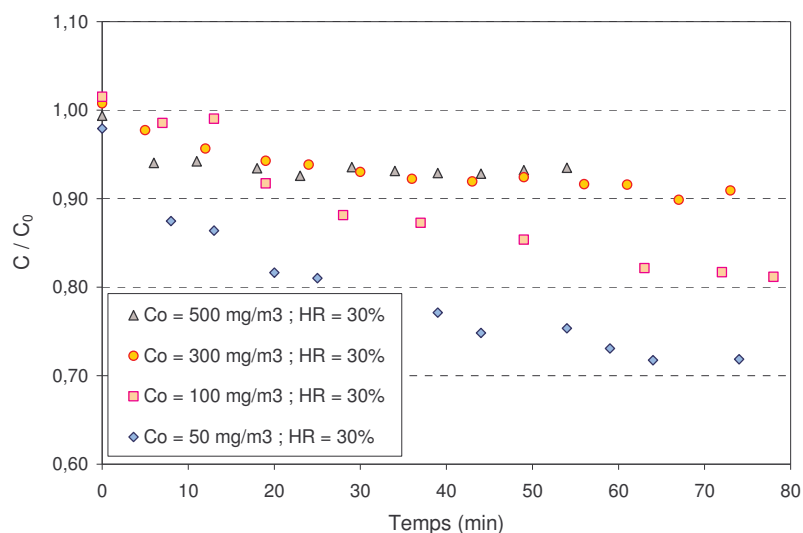


Figure IV.4 : Influence de C_0 sur la photodégradation de l'éthanol sur M TiO_2 – zéolite

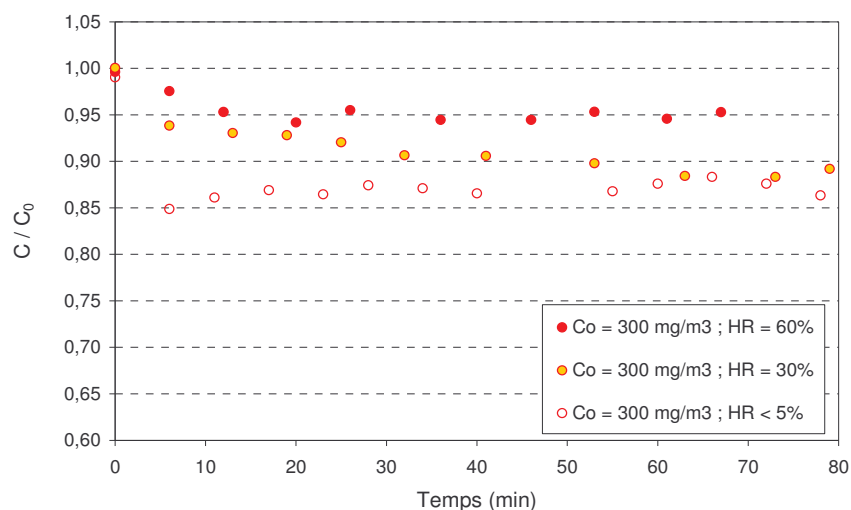


Figure IV.5 : Influence de l'humidité sur la photodégradation de l'éthanol sur M TiO_2

Il est possible de remarquer sur la Figure IV.4 que lorsque la concentration en éthanol dans le flux gazeux en entrée de réacteur augmente, la valeur du rapport C/C_0 en régime stationnaire augmente. En effet, pour une concentration initiale en éthanol de 300 mg.m^{-3} , le rapport est égal à 0,91 au lieu 0,71 pour une concentration de 50 mg.m^{-3} et une humidité relative dans le flux gazeux d'environ 30%. L'influence de la concentration en vapeur d'eau dans le flux gazeux est illustrée sur la Figure IV.5. Le rapport C/C_0 augmente lorsque la concentration en eau en phase gazeuse augmente. Pour une humidité relative de 60%, la valeur du rapport C/C_0 est de 0,95 alors qu'il est de 0,86 pour une humidité de l'ordre de 5%.

Les Figure IV.6 et Figure IV.7 montrent l'évolution du rapport C/C_0 lors des essais de dégradation de l'hexanoate d'éthyle pour les médias M TiO_2 et M TiO_2 – zéolite respectivement pour une même concentration initiale de 50 mg.m^{-3} et les trois humidités relatives étudiées ainsi que l'expérience réalisée pour une concentration de 150 mg.m^{-3} et une humidité relative inférieure à 5%.

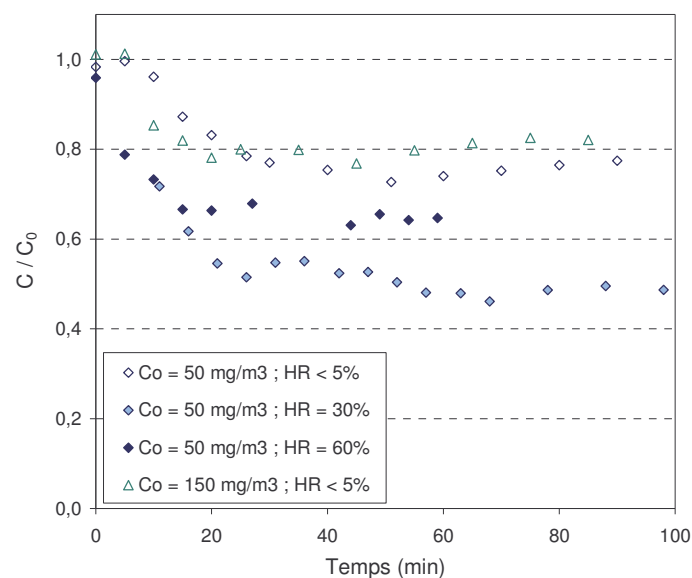


Figure IV.6 : Evolution de C/C_0 pour la photodégradation de l'hexanoate d'éthyle sur M TiO_2

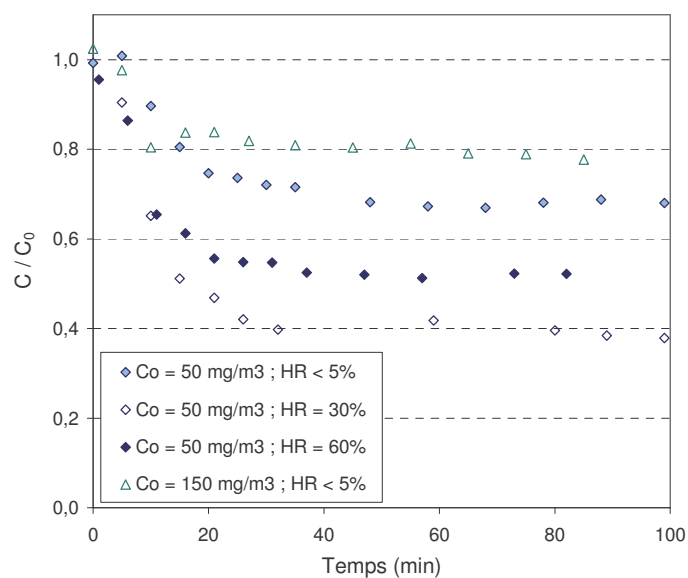


Figure IV.7 : Influence de l'humidité sur la dégradation de l'hexanoate d'éthyle sur M TiO_2 – zéolite

Il apparaît que la conversion de l'hexanoate d'éthyle est meilleure pour une humidité relative de 30%. En effet, le rapport C/C_0 est de 0,49 pour le média M TiO_2 dans le cas où l'humidité relative dans la phase gaz est égale à 30% et la concentration en entrée de réacteur de 50 mg.m^{-3} alors que le rapport est de 0,76 et 0,66 pour les humidités égales à 5 et 60% respectivement. Le même comportement est observé pour le média M TiO_2 – zéolite.

A partir des courbes de l'évolution de la concentration du composé en sortie de réacteur rapportée à la concentration en entrée, il est possible de calculer les taux de conversion et

les vitesses de dégradation à partir des équations Eq. IV.1 à Eq. IV.4. Les valeurs sont regroupées dans les tableaux Tableau IV.3 et Tableau IV.4 pour l'éthanol et l'hexanote d'éthyle respectivement. La plupart des vitesses est exprimée en fonction de la masse de catalyseur TiO₂ afin de pouvoir faire un comparatif des performances de chaque média pour un même composé.

Tableau IV.3 : Taux de conversion et vitesses de dégradation de l'éthanol sur les médias M TiO₂ et M TiO₂ - zéolite

Concentration (mg.m ⁻³)	Humidité (g.m ⁻³)	M TiO ₂		M TiO ₂ - zéolite	
		X	r _w	X	r _w
		(%)	(mg.g ⁻¹ .s ⁻¹)	(%)	(mg.g ⁻¹ .s ⁻¹)
50	< 5	62,2	0,018	64,5	0,030
	30	21,6	0,008	30,6	0,013
	60	21,3	0,007	16,7	0,012
100	< 5	31,3	0,024	32,1	0,034
	30	15,7	0,011	11,5	0,010
	60	10,9	0,008	13,4	0,013
150	< 5	-	-	25,8	0,036
	30	-	-	20,3	0,028
	60	-	-	9,0	0,014
200	< 5	18,3	0,025	14,7	0,029
	30	13,7	0,017	13,9	0,027
	60	4,3	0,006	3,4	0,007
250	< 5	-	-	16,7	0,042
	30	-	-	12,4	0,028
	60	-	-	6,5	0,016
300	< 5	12,9	0,027	11,2	0,029
	30	10,9	0,023	9,0	0,025
	60	5,2	0,012	8,0	0,024

Tableau IV.4 : Taux de conversion et vitesses de dégradation de l'hexanoate d'éthyle sur les médias M TiO₂ et M TiO₂ - zéolite

Concentration mg.m ⁻³	Humidité %	M TiO ₂		M TiO ₂ - zéolite		
		X	r _w	X	r	r _w
		%	mg.g ⁻¹ .s ⁻¹	%	mg.m ⁻² .s ⁻¹	mg.g ⁻¹ .s ⁻¹
50	<5	23,6	0,008	32,1	0,44	0,015
50	30	51,0	0,018	63,5	0,84	0,032
50	60	33,7	0,010	45,8	0,54	0,021
100	<5	28,7	0,017	24,3	0,54	0,021
100	30	-	-	39,1	0,92	0,032
100	30	40,7	0,029	31,3	0,87	0,029
100	60	14,1	0,007	24,6	0,57	0,021
150	<5	20,5	0,019	20,1	0,75	0,028
150	30	28,8	0,025	27,3	1,02	0,038
150	60	12,2	0,012	18,0	0,69	0,025

Afin de faciliter la lecture des tableaux, les incertitudes sur les vitesses de dégradation n'apparaissent pas. Elles sont toutefois reportées sur les courbes de la Figure IV.8 à la Figure IV.10.

Les taux de conversion de l'éthanol et de l'hexanoate d'éthyle ne sont globalement pas très élevés. Ils atteignent au maximum 60% environ dans les conditions expérimentales étudiées. Ils peuvent aussi atteindre des valeurs très faibles comme 5% de conversion dans le cas où la concentration en éthanol dans le flux gazeux à l'alimentation atteint 300 mg.m⁻³. Les taux de conversion maximaux sont obtenus pour les plus faibles concentrations en hexanoate d'éthyle ou en éthanol dans le flux gazeux. Cependant ils ne sont pas atteints pour les mêmes conditions d'humidité pour les deux composés considérés. En effet, dans le cas de l'éthanol, la meilleure dégradation est obtenue pour une faible humidité relative (5%) alors que pour l'hexanoate d'éthyle, l'humidité doit atteindre 30%. Cette différence de comportement des deux molécules vis-à-vis de la concentration en eau peut s'expliquer par leur différence de solubilité. En effet, l'éthanol est soluble dans l'eau alors que l'hexanoate d'éthyle est non soluble.

Les taux de conversion ne donnant que peu d'information, la suite de l'étude s'est essentiellement focalisée sur les vitesses de dégradation. En effet, les vitesses de dégradation prennent en compte une référence qui peut être une surface réactive ou bien, comme dans notre cas, une quantité de catalyseur.

Les courbes de vitesses de dégradation en fonction de la concentration de l'éthanol en sortie du réacteur C sont données sur les Figure IV.8 et Figure IV.9 respectivement pour les médias M TiO_2 et $\text{M TiO}_2 - \text{zéolite}$ ainsi que des modèles du type Langmuir - Hinshelwood.

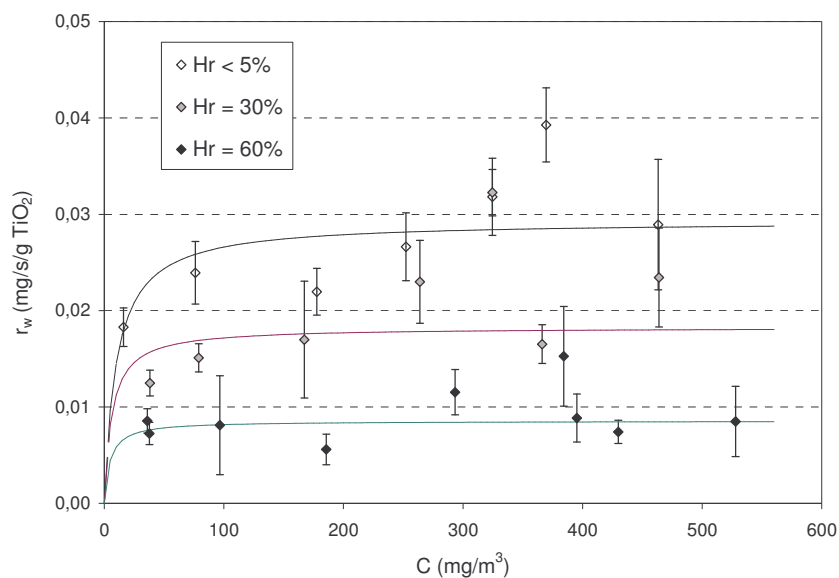


Figure IV.8 : Vitesses de dégradation de l'éthanol sur M TiO_2

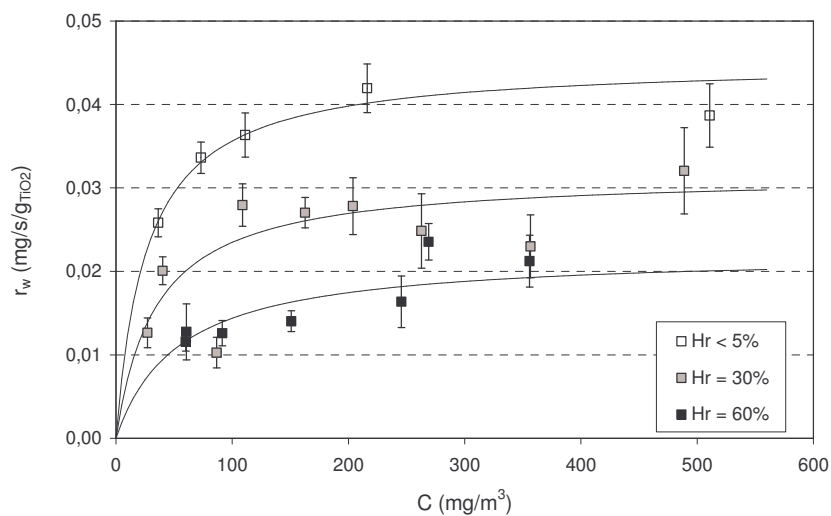


Figure IV.9 : Vitesses de dégradation de l'éthanol sur $\text{M TiO}_2 - \text{zéolite}$

Le même type de courbes (Figure IV.11 et Figure IV.10) est obtenu pour les vitesses de dégradation de l'hexanoate d'éthyle.

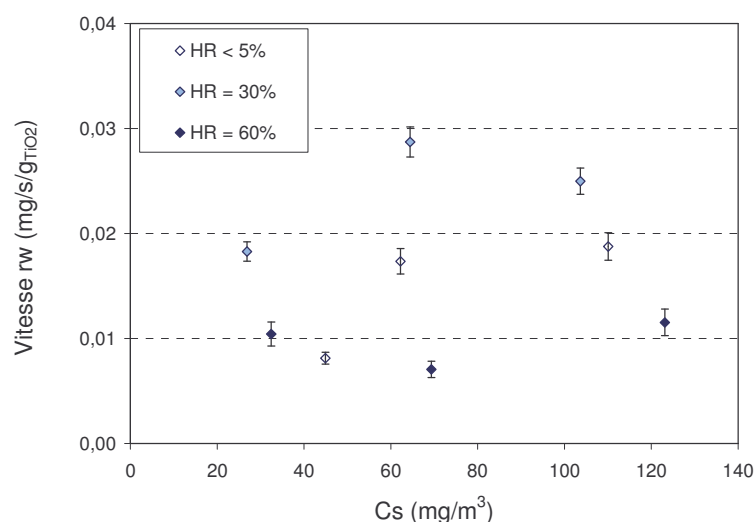


Figure IV.10 : Vitesses de dégradation de l'hexanoate d'éthyle sur M TiO_2

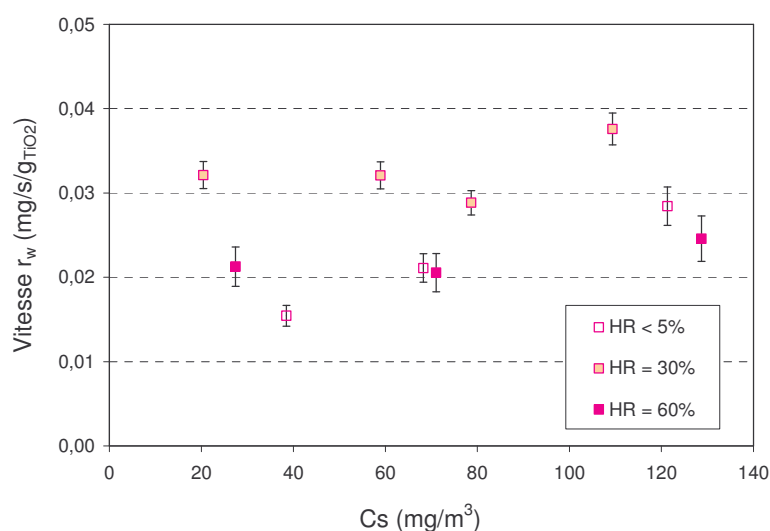


Figure IV.11 : Vitesses de dégradation de l'hexanoate d'éthyle sur M TiO_2 - zéolite

Quel que soit le média employé ou l'humidité testée, lorsque la concentration en polluant étudié augmente, les vitesses de dégradation augmentent. Des résultats similaires ont été obtenus par plusieurs auteurs pour différents polluants et photocatalyseurs en phase gazeuse [Bouzaza et Laplanche, 2002] [Kim et Hong, 2002]. Les vitesses de dégradation varient de $0,018$ à $0,027 \text{ mg.s}^{-1}.\text{g}_{\text{TiO}_2}^{-1}$ lorsque la concentration en éthanol dans le flux gazeux croît de 50 à 300 mg.m^{-3} pour M TiO_2 et une humidité relative de l'ordre de 5%. Pour une variation de concentration en hexanoate d'éthyle de 50 à 150 mg.m^{-3} et une humidité d'environ 5%, la vitesse de dégradation augmente de $0,008$ à $0,019 \text{ mg.s}^{-1}.\text{g}_{\text{TiO}_2}^{-1}$ lorsque les essais sont effectués sur le média M TiO_2 . Les vitesses de dégradation de l'éthanol sont un peu supérieures à celles de l'hexanoate d'éthyle pour ces conditions d'humidités. En revanche, lorsque l'humidité relative est d'environ 30%, la dégradation de l'hexanoate

d'éthyle est supérieure à celle de l'éthanol pour les mêmes conditions de concentration en composé et de média.

IV.4.1. Influence de l'humidité

Contrairement à la photocatalyse en milieu aqueux, l'eau peut être une espèce limitante dans le cas de la photocatalyse en phase gazeuse. C'est pourquoi, l'effet de la présence de vapeur d'eau est souvent considéré dans les études portant sur la photocatalyse en phase gazeuse pour différents composés organiques volatils [Kim et Hong, 2002].

D'une part, l'humidité permet de créer l'espèce radicalaire OH[•] très réactive qui est, généralement, considérée comme le précurseur des réactions de photocatalyse. D'autre part, lorsque la concentration en vapeur d'eau augmente, il peut y avoir compétition au niveau de l'adsorption entre les molécules du composé à dégrader et les molécules d'eau. Les molécules d'eau peuvent être physisorbées au niveau des groupements de surface OH- par des liaisons hydrogène comme l'ont montré Greg et Sing [1984] et Raupp et Dumesic [1985] cités par Obee et Brown [1995]. Le premier phénomène conduit à une augmentation de la vitesse de réaction tandis que le second entraîne sa diminution. Il en résulte que l'influence de l'eau peut s'observer selon différentes tendances : effet positif, effet négatif, effet positif puis négatif avec l'existence d'un maximum selon les mécanismes engagés et les conditions expérimentales.

Dans le cas de l'éthanol, dès que la concentration en humidité augmente, le taux de dégradation et la vitesse de dégradation diminuent pour une même concentration initiale en éthanol dans le flux gazeux. Ceci traduit les phénomènes de compétition cités où l'effet négatif de l'eau est très rapidement observé. De plus, la forte solubilité de l'éthanol dans la couche d'eau formée peut empêcher les molécules d'atteindre la surface du catalyseur [Zhang et al., 2007].

Pour l'hexanoate d'éthyle, au contraire, la dégradation passe par un optimum. En effet, la dégradation est améliorée lorsque l'humidité croît jusqu'à 30% mais lorsque elle atteint 60%, la vitesse de dégradation et le taux de conversion décroissent. Ce comportement d'un passage par un optimum a été observé par des auteurs pour la dégradation du toluène en phase gazeuse [Obee et Brown, 1995] [Luo et Ollis, 1996] [Deveau et al., 2007]. Ainsi, pour l'hexanoate d'éthyle, les faibles humidités permettent la génération de radicaux pouvant dégrader la molécule mais lorsque l'humidité augmente, les phénomènes de compétition entre l'ester et l'eau inhibent la dégradation.

IV.4.2. Modélisation des vitesses de dégradation

Le modèle de LANGMUIR-HINSHELWOOD est couramment utilisé pour décrire la dégradation photocatalytique. Ce modèle repose sur deux hypothèses principales : les isothermes d'adsorption du composé sur le photocatalyseur sont de type Langmuir et la réaction de surface est l'étape limitante du processus réactionnel. Il s'écrit de la manière suivante lorsqu'une seule espèce est considérée :

$$r_w = \frac{k K_{ads} C_s}{1 + K_{ads} C_s} \quad \text{Eq. IV.5}$$

Avec r_w vitesse de dégradation du polluant ($\text{mg.s}^{-1}.\text{g}_{\text{TiO}_2}^{-1}$), C_s concentration en sortie du réacteur en polluant (mg.m^{-3}), k constante cinétique de réaction ($\text{mg.s}^{-1}.\text{g}_{\text{TiO}_2}^{-1}$), K_{ads} constante d'équilibre d'adsorption ($\text{m}^3.\text{mg}^{-1}$).

De nombreux auteurs ont intégré le paramètre humidité dans l'expression ou bien encore la présence des intermédiaires réactionnels. Ainsi, la relation devient lorsque la vapeur d'eau est prise en compte [Yu et al., 2006] :

$$r = \frac{k K_{ads} C_s}{1 + K_{ads} C_s + K_{eau} C_{eau}} \quad \text{Eq. IV.6}$$

$$\text{ou } r = \frac{k K_{ads} C_s}{1 + K_{ads} C_s + K_{eau} C_{eau}} \times \frac{K_{eau} C_{eau}}{1 + K_{ads} C_s + K_{eau} C_{eau}} \quad \text{Eq. IV.7}$$

Avec K_{eau} constante d'adsorption de l'eau ($\text{m}^3.\text{mg}^{-1}$), C_{eau} concentration de la vapeur d'eau (mg.m^{-3})

Cette prise en compte d'espèces supplémentaires alourdit les écritures et nécessite un traitement approprié afin d'obtenir les différents paramètres du modèle.

IV.4.2.1. Cas de l'éthanol

Lorsque seul le polluant est considéré, les valeurs des paramètres de Langmuir – Hinshelwood, k et K_{ads} , sont obtenus par régression linéaire en traçant $1/r_w$ en fonction de $1/C_s$. Ils sont déterminés pour la dégradation de l'éthanol en présence des médias M TiO₂ et M TiO₂ – zéolite sous différentes humidités. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Valeurs des paramètres de Langmuir - Hinshelwood pour la dégradation de l'éthanol sur M TiO₂ et M TiO₂ - zéolite

Humidité %	M TiO ₂		M TiO ₂ - zéolite	
	k	K _{ads}	k	K _{ads}
	mg.g ⁻¹ .s ⁻¹	m ³ .mg ⁻¹	mg.g ⁻¹ .s ⁻¹	m ³ .mg ⁻¹
<5	0,029	0,099	0,045	0,038
30	0,018	0,088	0,032	0,029
60	0,010	0,080	0,022	0,018

Les valeurs obtenues par Sauer et Ollis [1996] pour la dégradation de l'éthanol sur un réacteur monolithique utilisant du TiO₂ P25 Degussa sont les suivantes : $k = 0,012 \text{ mg.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $K_{\text{ads}} = 0,048 \text{ m}^3.\text{mg}^{-1}$.

Les constantes de vitesse sont supérieures pour M TiO₂ –zéolite par rapport au support imprégné seulement de dioxyde de titane. Ainsi, les vitesses sont plus rapides, dans les conditions expérimentales, lorsque de la zéolite est ajoutée au catalyseur sur le support.

L'influence de l'humidité sur la dégradation de l'éthanol apparaît très clairement pour les deux médias. En effet, les constantes de vitesse k et d'adsorption K_{ads} diminuent avec l'humidité pour les deux médias. Ainsi, la vitesse de dégradation diminue avec l'humidité puisque l'effet de l'adsorption compétitive entre l'éthanol et la vapeur d'eau est plus important que celui de la production des radicaux hydroxyles. La diminution de la constante de vitesse a aussi été observée par Piera et al. [2002] pour la dégradation de l'éthanol sur TiO₂ en présence d'humidité.

Afin de déterminer si une corrélation existe entre les constantes et l'humidité, les figures Figure IV.12 et Figure IV.13 présentent respectivement les constantes d'équilibre d'adsorption K_{ads} et de réaction k en fonction de la concentration en vapeur d'eau pour les deux médias.

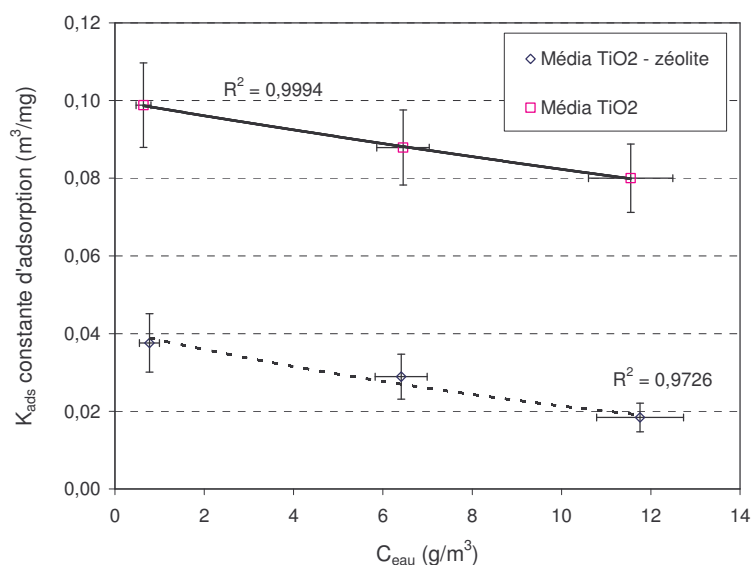


Figure IV.12 : Modélisation de la constante d'adsorption pour la dégradation de l'éthanol sur les médias M TiO₂ et M TiO₂ – zéolite

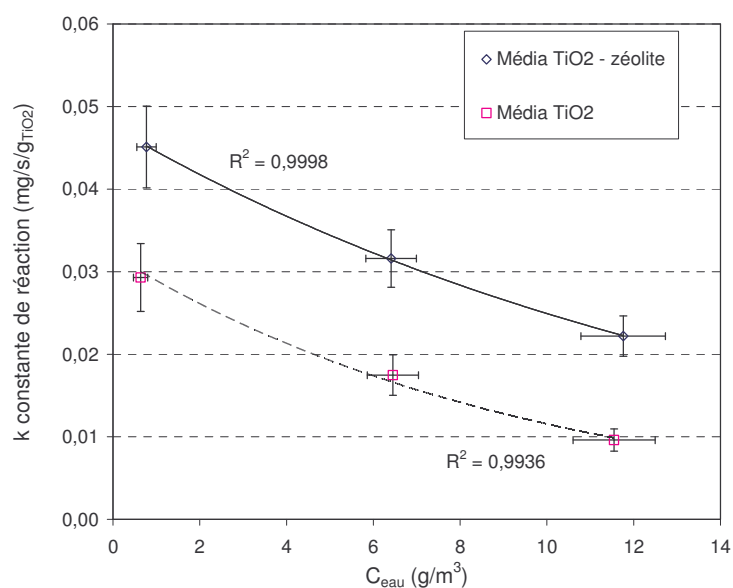


Figure IV.13 : Modélisation de la constante de réaction pour la dégradation de l'éthanol sur les médias M TiO₂ et M TiO₂ - zéolite

A partir de ces courbes, il semble possible de réécrire le modèle de Langmuir – Hinshelwood pour la dégradation de l'éthanol où l'effet de l'humidité est négatif dès les faibles concentrations en vapeur d'eau. Dans ce cas, l'influence de l'humidité sur les paramètres k et K_{ads} peut être représentée par les équations Eq. IV.8 et Eq. IV.9.

$$K_{ads} = K_{ads}^0 \times e^{A \cdot C_{eau}} \quad \text{Eq. IV.8}$$

$$k = k_0 e^{B \cdot C_{eau}} \quad \text{Eq. IV.9}$$

$$\text{soit } r_w = \frac{k_0 K_{\text{ads}}^0 C_s e^{(A+B) \cdot C_{\text{eau}}}}{1 + K_{\text{ads}}^0 C_s e^{A \cdot C_{\text{eau}}}} \quad \text{Eq. IV.10}$$

Où k^0 (mg.g_{TiO₂}⁻¹.s⁻¹) et K_{ads}^0 (m³.mg⁻¹) correspondent aux valeurs des paramètres en absence d'humidité et A, B des coefficients (m³.mg⁻¹).

Les relations suivantes sont alors obtenues pour les expressions des vitesses de dégradation pour les deux médias employés :

$$\text{Soit pour le média M TiO}_2 : r_w = \frac{0,03 \times 0,1 \times C_s \times e^{(-101,8 \cdot 10^{-6} - 19,4 \cdot 10^{-6}) C_{\text{eau}}}}{1 + 0,1 \times C_s \times e^{-19,4 \cdot 10^{-6} C_{\text{eau}}}} \quad \text{Eq. IV.11}$$

$$\text{Soit pour M TiO}_2 \text{ - zéolite} : r_w = \frac{0,05 \times 0,04 \times C_s \times e^{(-64,5 \cdot 10^{-6} - 64,9 \cdot 10^{-6}) C_{\text{eau}}}}{1 + 0,04 \times C_s \times e^{-64,9 \cdot 10^{-6} C_{\text{eau}}}} \quad \text{Eq. IV.12}$$

Les diagrammes de parité (Figure IV.14 et Figure IV.15) montrent une meilleure adéquation entre les valeurs de vitesses de dégradation expérimentales et celles obtenues avec le modèle de Langmuir – Hinshelwood modifié pour le média M TiO₂ – zéolite que pour M TiO₂.

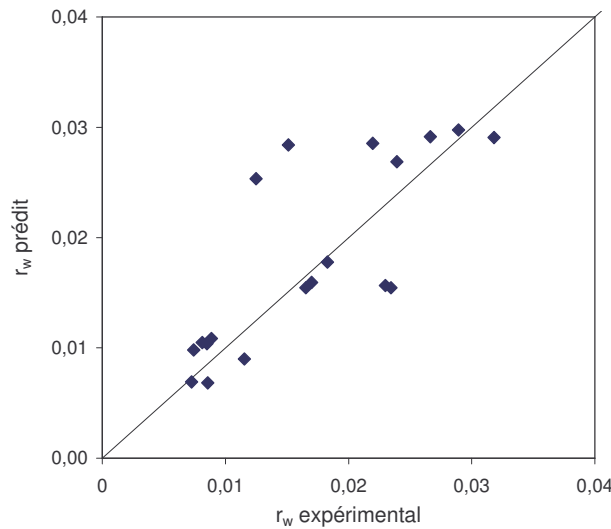


Figure IV.14 Diagramme de parité pour les vitesses de dégradation de l'éthanol sur M TiO₂

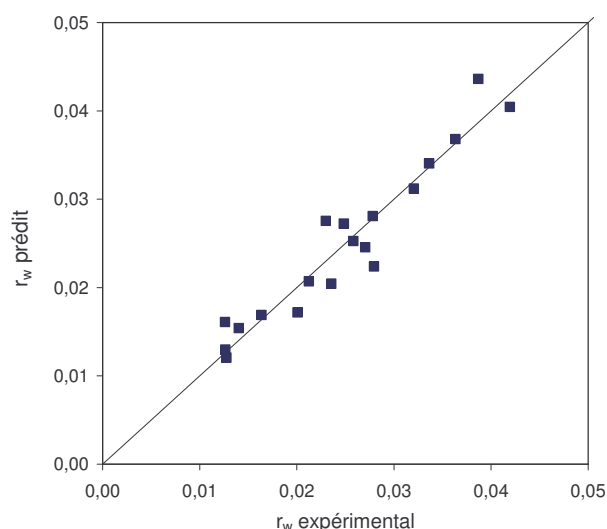


Figure IV.15 : Diagramme de parité pour les vitesses de dégradation de l'éthanol sur M TiO_2 – zéolite

La plus grande variabilité de dépôt de catalyseur sur le média M TiO_2 que sur le média M TiO_2 – zéolite, comme il a été constaté lors des essais de grammage des deux médias (M TiO_2 : $88,6 \pm 2,4 \text{ g/m}^2$ et M TiO_2 – zéolite : $75,1 \pm 0,4 \text{ g/m}^2$), peut vraisemblablement expliquer la moins bonne adéquation pour le support TiO_2 . L'analyse des résidus montre un biais. En effet, la variance des résidus est légèrement instable sur le domaine considéré. Toutefois, nous la considérons négligeable.

Dans le cas de la dégradation de l'éthanol, l'influence de la concentration en eau est toujours négative. Ce phénomène a aussi été observé dans le cas de l'acétone qui est aussi un composé soluble dans l'eau [Kim et Hong, 2002].

IV.4.2.2. Cas de l'hexanoate d'éthyle

Comme dans le cadre de l'adsorption, la faible quantité de données ne permet pas de réaliser la même étude que pour l'éthanol. Le choix d'une exploitation par plan d'expérience a donc été effectué dans ce cas. Cependant seules les vitesses de dégradation, r exprimées par rapport à la surface du réacteur, sur le média M TiO_2 – zéolite ont donné des résultats satisfaisants (Figure IV.16).

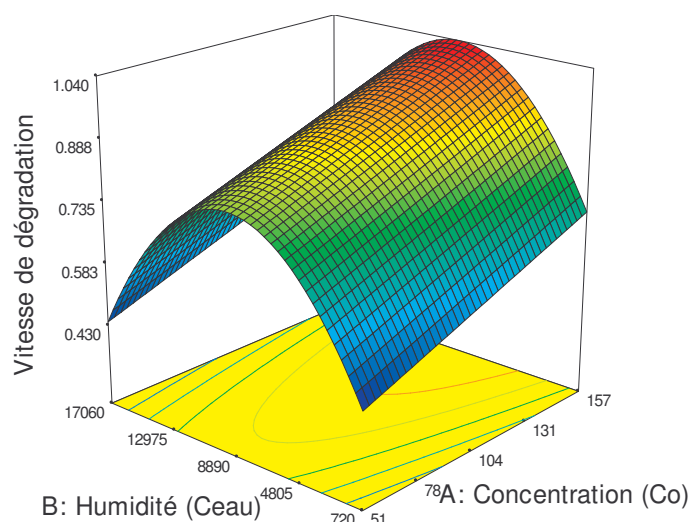


Figure IV.16 : Modélisation de la vitesse de dégradation de l'hexanoate d'éthyle pour le média M TiO_2 - zéolite

L'équation associée à la surface de réponse est la suivante :

$$r = 0,28 + 2,17 \times 10^{-3} \times [C_0] + 9,45 \times 10^{-5} \times [C_{\text{eau}}] - 5,39 \times 10^{-9} \times [C_{\text{eau}}]^2 \quad \text{Eq. IV.13}$$

Avec r en $\text{mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, C_0 en mg.m^{-3} et C_{eau} en mg.m^{-3} .

Dans ce cas, le terme quadratique sur la concentration en eau et l'interaction entre l'hexanoate d'éthyle et l'eau apparaissent négligeables. Il semble y avoir une bonne adéquation entre le modèle et les points expérimentaux au vu du coefficient de corrélation R^2 de 0,92.

Pour le média M TiO_2 , le coefficient de corrélation est inférieur à 0,65. Ce faible coefficient peut vraisemblablement s'expliquer par la plus grande variabilité de dépôt de catalyseur sur le média M TiO_2 que sur le média M TiO_2 – zéolite.

IV.5. Mécanismes réactionnels

Les travaux considérant les produits intermédiaires de réaction de dégradation photocatalytique sont de plus en plus nombreux et concernent divers composés organiques volatils. Il semble qu'aucune étude antérieure n'ait été consacrée aux produits intermédiaires de dégradation de l'hexanoate d'éthyle au contraire de l'éthanol qui est un produit couramment étudié [Sakata et Kawai, 1981] [Sauer et Ollis, 1996] [Muggli et al., 1996] [Kennedy et Datye, 1998] [Muggli et al., 1998a] [Muggli et al., 1998b] [Kozlov et al., 2000]. Ce paragraphe vise à identifier les sous produits de dégradation des composés étudiés, les comparer avec les données de la littérature dans le cas de l'éthanol et essayer de justifier les composés présents dans le cas de l'hexanoate d'éthyle.

IV.5.1. Identification et quantification des sous produits

Les réactions se faisant par étapes, le processus de dégradation génère des intermédiaires de réaction. Si le temps de passage au sein du réacteur n'est pas suffisamment long, les intermédiaires peuvent se retrouver dans le flux gazeux et ainsi être présents dans l'atmosphère traitée. Ces intermédiaires réactionnels ont été identifiés dans notre étude à l'aide d'appareils de mesure en ligne par GC-FID ou de moyens analytiques utilisant une concentration de l'échantillon (Tenax / GC-MS) présentés dans le paragraphe II.2.

IV.5.1.1. Cas de l'éthanol

IV.5.1.1.1. Identification

Les mécanismes de dégradation de l'éthanol sont bien connus car il s'agit d'une molécule étudiée dans le domaine de la photocatalyse [Nimlos et al., 1996]. Pour les deux médias employés, l'acétaldéhyde est identifié comme le principal intermédiaire de réaction par GC/FID en accord avec la littérature. La concentration tend vers une valeur stable au cours du temps après un pic de production plus ou moins important suivant les expérimentations lorsque la lampe est allumée qui signifie le début de la photocatalyse (Figure IV.17).

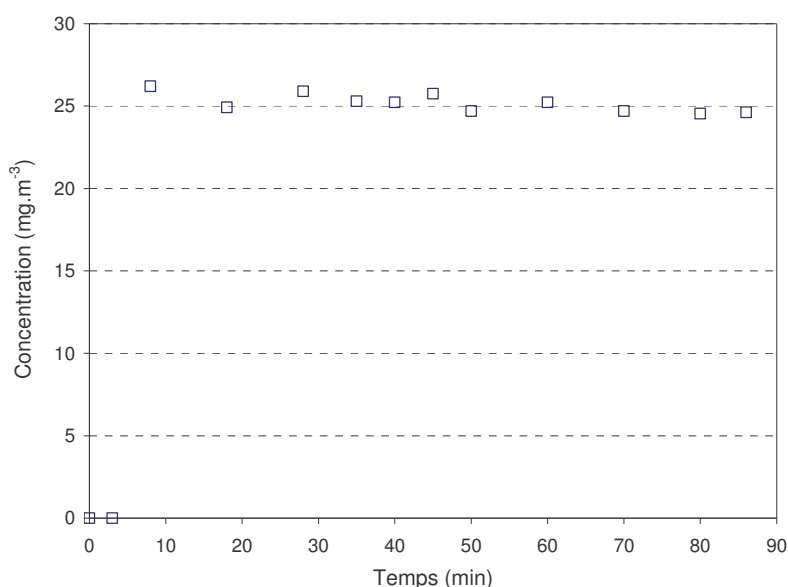


Figure IV.17 : Production d'acétaldéhyde lors de la dégradation de l'éthanol sur un média M TiO_2 ($C_0 = 100 \text{ mg.m}^{-3}$ et HR = 30%)

Lors de certaines expérimentations, les supports ont été analysés par IRTF afin de pouvoir détecter les composés restant adsorbés sur le catalyseur. Malheureusement, cette technique n'a pas permis de détecter les groupes fonctionnels des éventuels produits intermédiaires ni même ceux de l'éthanol. Les limites de sensibilité de l'appareil sont supérieures aux concentrations de produits adsorbés sur le média.

Nimlos et al. [1996] proposent un schéma réactionnel global de la minéralisation de l'éthanol en phase gazeuse. Un autre intermédiaire est le formaldéhyde, non observé au cours des expérimentations. De plus selon les études, la formation d'autres espèces minoritaires peut être observée. Nimlos et al. [1996] ont détecté une formation d'acide formique, aussi observée par Nogushi et al. [1998]. Les auteurs ont souvent observé la formation des acides carboxyliques et d'esters lors de l'étude de la dégradation d'alcool ou d'aldéhyde [Matsuraba et al., 1995] [Sopyan et al., 1996] [Obuchi et al., 1999] [Blount et al., 2001] [Nguyen Dinh An, 2001].

Aucun élément ne laisse supposer dans notre cas que le schéma réactionnel de dégradation de l'éthanol soit différent que celui donné par la littérature. Ainsi le schéma réactionnel retenu pour la dégradation de l'éthanol est le suivant avec la formation d'esters par réaction des alcools et des acides (Figure IV.18).

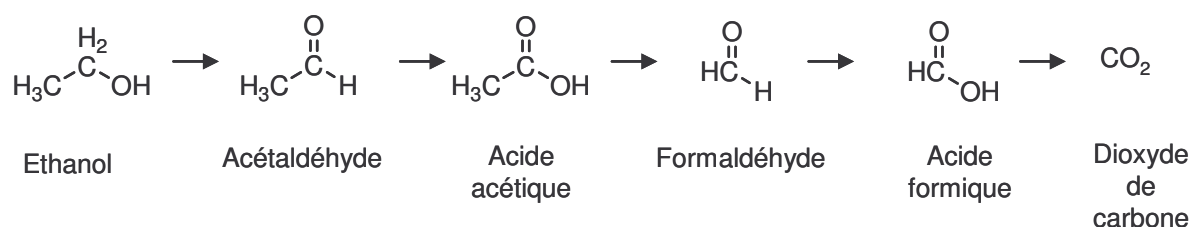


Figure IV.18 : Schéma réactionnel de dégradation de l'éthanol

IV.5.1.1.2. Quantification de la dégradation

Le suivi des intermédiaires de réaction a montré dans notre cas que la totalité de l'éthanol est converti en acétaldéhyde pendant le processus de dégradation. En effet, selon la réaction bilan Eq. IV.14, une mole d'éthanol fournit une mole d'acétaldéhyde. Les masses molaires de ces deux espèces étant très proches, les quantités d'éthanol converties et d'acétaldéhyde formées sont environ égales (Figure IV.19) (M_{EtOH} : 46 g.mol⁻¹ et M_{Ac} : 44 g.mol⁻¹).



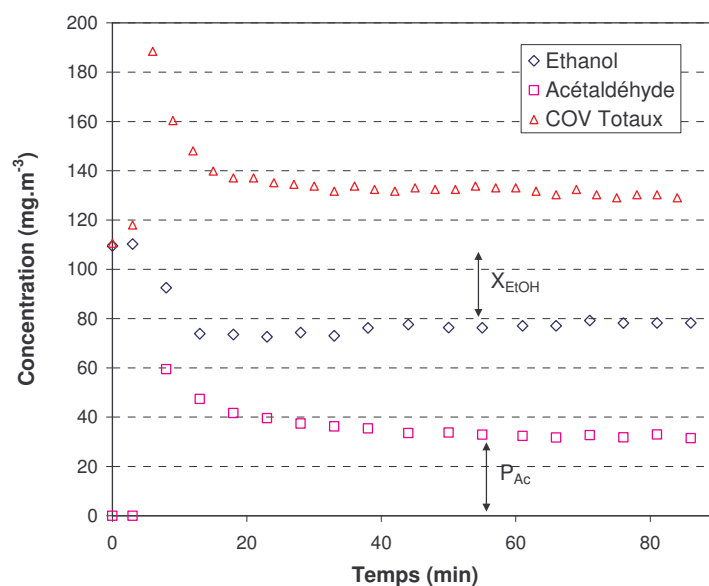


Figure IV.19 : Evolution des concentrations en sous-produits et COV totaux lors de la dégradation de l'éthanol sur un média M TiO_2 pour $C_0 = 100 \text{ mg.m}^{-3}$ et $\text{HR} < 5\%$ (Les COV totaux sont exprimés en équivalent Ethanol)

Lors de cet essai, 30 mg.m^{-3} d'éthanol (X_{EtOH}) est converti en environ 30 mg.m^{-3} d'acétaldéhyde (P_{Ac}) pendant le régime permanent. La concentration en COV totaux, exprimée en éthanol, dans le flux gazeux mesurée avec le PID est supérieure lors de la dégradation par rapport aux COV totaux à l'instant initial c'est-à-dire à la concentration initiale d'éthanol ($C_0 = 110 \text{ mg.m}^{-3}$). Or le signal du PID correspond à la réponse de toutes les espèces présentes donc il tient compte à la fois de l'éthanol non converti et l'acétaldéhyde formé. Or pour une même concentration, nous avons vérifié que la réponse du PID en acétaldéhyde est supérieure à celle en éthanol.

IV.5.1.2. Cas de l'hexanoate d'éthyle

IV.5.1.2.1. *Identification*

A notre connaissance, l'hexanoate d'éthyle n'a pas été étudié en matière de dégradation photocatalytique.

Les intermédiaires réactionnels sont identifiés dans le flux gazeux par GC/FID et comparaison des temps de rétention avec des standards directement injectés avec la boucle d'injection. Un exemple de chromatogramme obtenu lors de la dégradation de l'hexanoate d'éthyle est illustré sur la Figure IV.20.

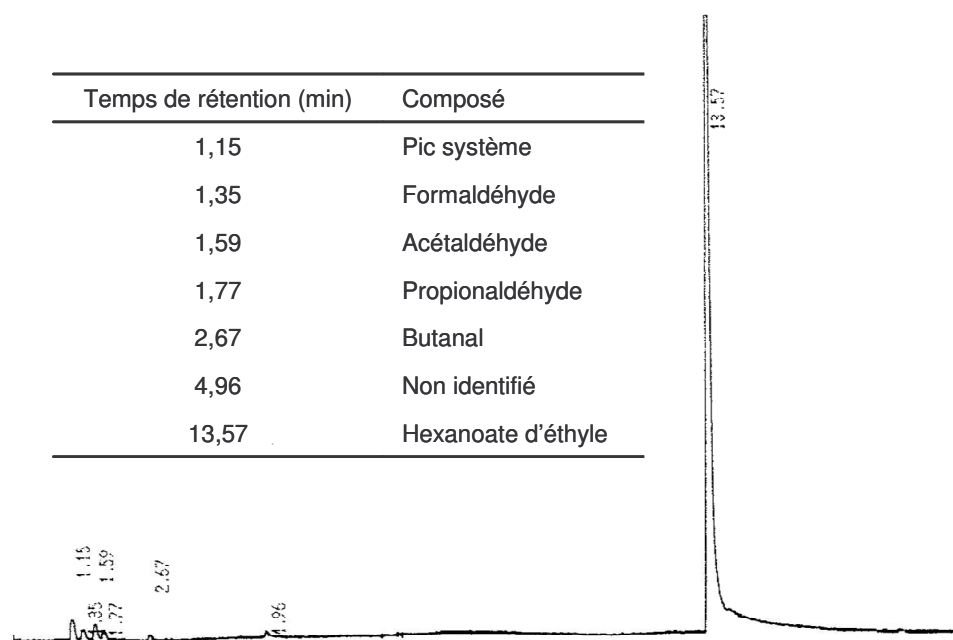


Figure IV.20 : Chromatogramme obtenu lors de la dégradation de l'hexanoate d'éthyle sur un média M TiO₂ (C₀ = 100 mg.m⁻³ et HR = 30%)

Les composés majoritairement identifiés par cette méthode sont les aldéhydes de C₁ à C₄ : formaldéhyde, acétaldéhyde, propionaldéhyde, butanal. Au vu des différentes expérimentations, il semble que le composé majoritairement formé est le propionaldéhyde. Ce composé a aussi été identifié comme majoritaire dans les travaux de Vallet [2003] pour la dégradation d'un composé organique volatil oxygéné : l'acide butyrique.

Des analyses par concentration sur cartouche d'adsorbant ont été réalisées dans le but de déterminer les composés qui peuvent être présents à l'état de trace. Elles ont permis d'identifier les composés suivants : l'hexanal, le pentanal, le butanal, l'hexanol.

Il semble que la majorité des intermédiaires réactionnels soient des aldéhydes ce qui a été confirmé par des analyses qualitatives par prélèvement sur DNPH analysé par chromatographie liquide haute performance. Ces résultats semblent cohérents avec les données obtenues par différents auteurs [Blount, 2001], [Vallet, 2003] pour la dégradation de composés organiques volatils oxygénés.

Afin de déterminer les composés présents sur le support, des analyses par IRTF ont été réalisées. Comme dans le cas de l'éthanol, les fonctions des composés ne sont pas détectables dans le cas de l'adsorption physique mais seulement lorsque le produit est directement injecté sous forme liquide par seringue sur le support. Cependant, la dégradation de l'espèce sur support imprégné n'a pas fourni suffisamment d'élément pour être bien exploité.

L'identification de ces différentes espèces permet de proposer le schéma réactionnel de la Figure IV.21. Seules les espèces détectées apparaissent mais il est possible de supposer que la transition d'un aldéhyde à un autre s'effectue par l'alcool et l'acide carboxylique comme montré pour la dégradation de l'éthanol.

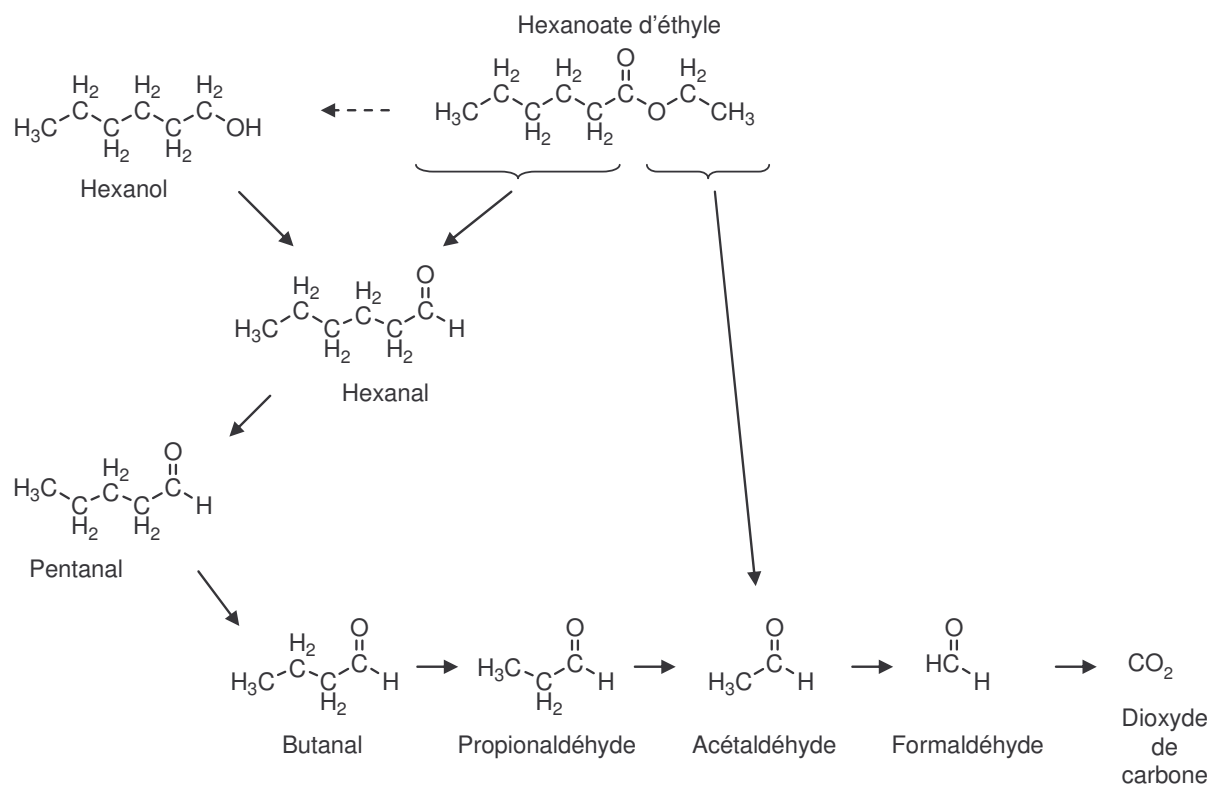


Figure IV.21 : Proposition de mécanismes réactionnels pour la dégradation de l'hexanoate d'éthyle

Pour compléter l'analyse des intermédiaires de réaction lors de la dégradation photocatalytique de l'hexanoate d'éthyle, il serait nécessaire d'effectuer un dosage du CO₂ en phase gazeuse. Cette opération a tenté d'être réalisée à l'aide d'un catharomètre. Cependant les limites de détection de ce genre d'appareil sont estimées à une centaine de ppm. Dans notre cas, la production de CO₂ n'est pas suffisante pour quantifier les traces de CO₂ formé. En effet, en estimant que la totalité du composé dégradé est converti en CO₂, les quantités sont inférieures au seuil de détection de l'appareil.

IV.5.1.2.2. Quantification

Il a été exclu de faire une réelle quantification de tous les intermédiaires réactionnels au vu de leur nombre et surtout de leur faible concentration. Un suivi global comme pour l'éthanol a donc été réalisé (Figure IV.22).

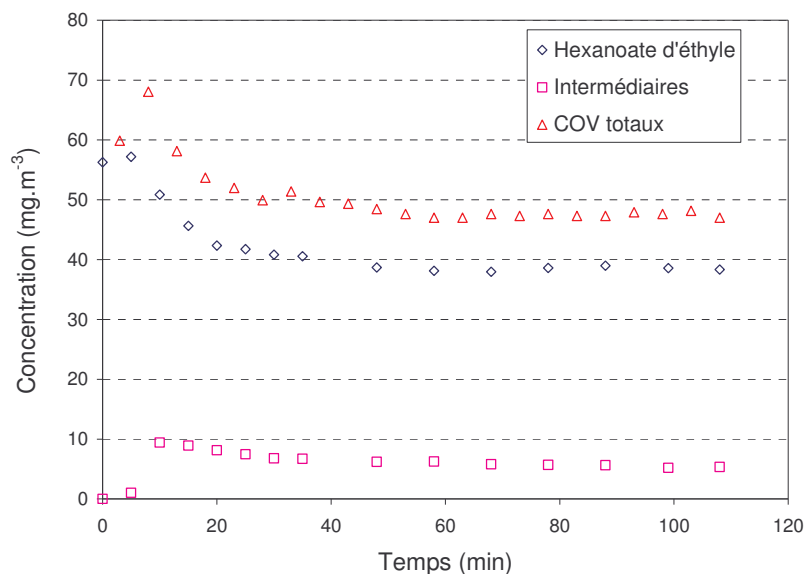


Figure IV.22 : Evolution des concentrations en sous-produits et COV totaux lors de la dégradation de l'hexanoate d'éthyle sur un média M TiO_2 – zéolite pour $C_0 = 50 \text{ mg.m}^{-3}$ et $\text{HR} < 5\%$ (Les intermédiaires et les COV totaux sont exprimés en équivalent hexanoate d'éthyle)

La courbe représentant, sur la Figure IV.22, la concentration en intermédiaires réactionnels dans le flux gazeux correspond à la somme des concentrations en composés issus de la dégradation de l'hexanoate d'éthyle détectés par le GC/FID. Pour les COV totaux, il s'agit de la réponse du PID pour l'effluent gazeux en sortie de réacteur. Contrairement à la réponse du PID lors de la dégradation de l'éthanol, celle-ci diminue pendant le processus de conversion de l'hexanoate d'éthyle. Une modélisation par plan d'expérience pour la diminution des COV totaux peut donc être proposée. Cependant, la corrélation n'est pas satisfaisante.

IV.6. Photodégradation d'un mélange de deux composés

IV.6.1. Ethanol – Acétaldéhyde

Comme il a été vu précédemment, l'éthanol se décompose majoritairement en acétaldéhyde. Afin d'étudier l'influence de ce sous-produit sur la dégradation de l'éthanol, un mélange d'éthanol et d'acétaldéhyde a été réalisé avec les mêmes concentrations des deux espèces dans le flux gazeux c'est-à-dire 20 mg.m^{-3} pour chacun. La Figure IV.23 présente l'évolution des concentrations de ces deux espèces lors de l'expérimentation.

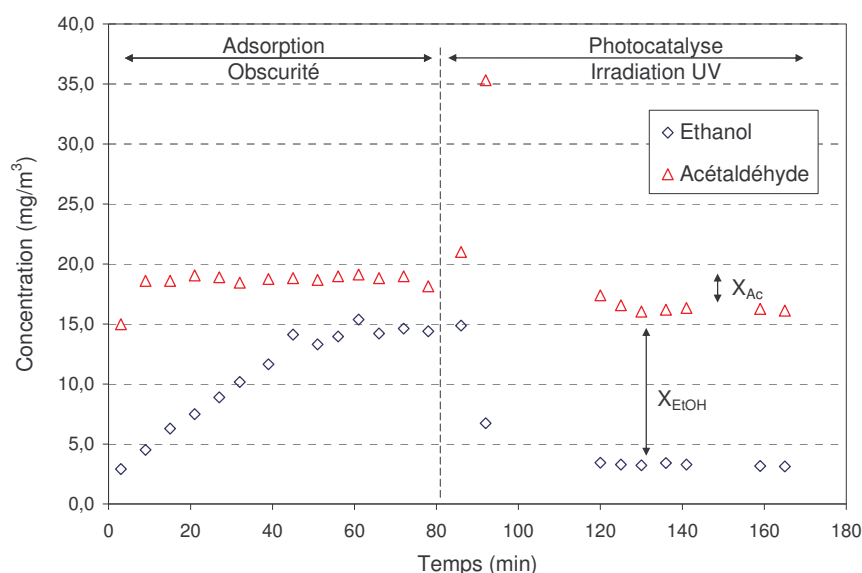


Figure IV.23 : Evolution des concentrations en Ethanol et Acétaldéhyde pour un média M TiO_2 et $\text{HR} < 5\%$

Le composé majoritairement adsorbé sur le média lors de la phase d'adsorption est de l'éthanol comme l'indiquent les courbes de perçage des 2 composés illustrées sur la Figure IV.23 pour les temps inférieurs à 80 minutes. En effet, le $t_{p\ 50}$ pour l'éthanol est d'environ 20 minutes alors que celui de l'acétaldéhyde est de 3 minutes.

Une fois la lampe allumée, le taux de conversion de l'éthanol X_{EtOH} atteint 75% alors que pour l'acétaldéhyde, X_{Ac} n'est que de 15%.

Cependant en considérant que l'ensemble de l'éthanol converti est transformé en acétaldéhyde comme le suggère le pic d'acétaldéhyde obtenu après allumage de la lampe et les résultats précédents, le taux de conversion de l'acétaldéhyde atteint 70%. Ainsi en prenant en compte la formation de l'acétaldéhyde, les vitesses de dégradation des deux composés sont très proches. Elles sont de $0,008 \text{ mg.g}_{\text{TiO}_2}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour l'éthanol et de $0,010 \text{ mg.g}_{\text{TiO}_2}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour l'acétaldéhyde. Les espèces intermédiaires (formaldéhyde, acide formique) n'ont pas été détectées évoquant une minéralisation de l'acétaldéhyde en CO_2 et H_2O .

IV.6.2. Ethanol – Hexanoate d'éthyle

Les mêmes expérimentations que pour un mélange éthanol - acétaldéhyde ont été réalisées pour un mélange éthanol – hexanoate d'éthyle. En effet, il s'agit des deux espèces majoritaires présentes dans l'effluent généré lors de la production de l'ester chez Naturamole. Différents rapports de concentrations ont été étudiés. Ils apparaissent dans le Tableau IV.6 ainsi que les taux de conversion et les vitesses de dégradation obtenus pour les différentes expérimentations. Il n'a pas été possible de respecté la composition de

l'effluent industriel réel où l'éthanol est, en fin de production, 270 fois plus concentré que l'hexanoate d'éthyle.

Tableau IV.6 : Expérimentations pour le mélange Ethanol – Acétaldéhyde sur TiO_2

	Concentration mg.m^{-3}	Humidité %	X %	r_w $\text{mg.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$
Hexanoate d'éthyle	55	<5	40,7	0,016
Ethanol	25		17,7	0,003
Hexanoate d'éthyle	28	<5	46,8	0,009
Ethanol	25		19,9	0,003
Hexanoate d'éthyle	28	<5	43,2	0,008
Ethanol	50		25,7	0,009

Quelles que soit les conditions expérimentales, l'hexanoate d'éthyle est plus converti que l'éthanol. En effet, les taux de conversion X sont supérieurs dans chacun des cas et sont relativement proches les uns des autres (43% en moyenne) ce qui confirme les observations précédentes. La même remarque peut être effectuée pour les vitesses de dégradation sauf lorsque l'éthanol est l'espèce majoritaire. En effet, l'espèce majoritaire en concentration bénéficie de meilleures conditions en terme d'adsorption et donc de dégradation.

Dans le cas de la dégradation de l'éthanol seul, à une concentration de 50 mg.m^{-3} et une humidité relative de 5%, la vitesse de dégradation est de $0,018 \text{ mg.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (Tableau IV.3). Ainsi la présence d'hexanoate d'éthyle inhibe la dégradation de l'éthanol. En revanche, pour l'hexanoate d'éthyle seul, à une concentration de 50 mg.m^{-3} , $r_w = 0,008 \text{ mg.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (Tableau IV.4). La présence d'éthanol a donc un effet bénéfique sur la dégradation de l'hexanoate d'éthyle puisque la vitesse est doublée avec un apport de 25 mg.m^{-3} d'éthanol. Ao et Lee [2004] ont montré que la présence de monoxyde d'azote a un effet bénéfique sur la dégradation du toluène, du benzène et de l'éthylbenzène à des concentrations de 20 ppb. L'ajout de composés pouvant générer des radicaux peut permettre d'améliorer la dégradation du composé étudié. L'ajout de HCl, par sa formation de radicaux Cl^\bullet , améliore la dégradation du perchloroéthylène [Petit et al., 2007].

IV.7. Conclusions

Les paramètres opératoires sur la cinétique de dégradation ont été étudiée sur les médias M TiO_2 et M TiO_2 – zéolite. La configuration en flux de polluant et en flux de photons a permis de faire le choix d'une étude à contre-courant puisqu'elle n'a montré que peu de différence entre des flux à co-courant ou à contre-courant dans nos conditions de travail. La variation de la vitesse de passage à travers le média catalytique laisse supposer que la cinétique de dégradation est non pas limitée par le transfert de matière mais par la réaction catalytique. La cinétique de type Langmuir – Hinshelwood pour la dégradation de l'éthanol confirme cette hypothèse de limitation par la réaction. Dans le cas de l'hexanoate d'éthyle, des plans d'expériences ont été appliqués pour décrire les vitesses de dégradation sur les médias M TiO_2 et M TiO_2 – zéolite. L'étude de l'influence de l'humidité relative a démontré des comportements différents pour la dégradation de l'éthanol et de l'ester. En effet, dans le cas de l'alcool, les meilleures dégradations sont obtenues pour les humidités les plus faibles de l'ordre de 5%. Les vitesses de dégradation de l'hexanoate d'éthyle sont plus importantes pour une humidité relative de 30 % ce qui laisse supposer l'existence d'un optimum en matière de concentration en eau dans la phase gaz. L'adaptation du modèle de Langmuir – Hinshelwood dans le cas de l'éthanol a permis d'illustrer l'influence de la concentration en eau sur les constantes de vitesse k et d'adsorption K_{ads} .

La suite de l'étude se concentre sur un média constitué de charbon actif et de TiO_2 . Ainsi la part d'adsorbant pour ce média est bien plus importante que celle représentée par la zéolite dans le média M TiO_2 – zéolite afin de mieux évaluer le couplage adsorption-photocatalyse en matière de quantité de polluant adsorbée.

V. Association photocatalyse et adsorption

L'adsorption et la photocatalyse ont été étudiées sur des médias constitués essentiellement de dioxyde de titane et, pour le média M TiO₂ – zéolite, de 2 g.m⁻² de zéolite. Comme montré dans les chapitres précédents, l'apport de la zéolite en terme d'adsorption n'est pas significatif en comparaison à celle du TiO₂. L'étude s'est orientée sur des médias contenant une plus grande part d'adsorbant pour accroître de façon significative les performances de l'adsorption. Le choix s'est porté sur des médias constitués de charbon actif et de TiO₂ dont les caractéristiques sont présentées dans le paragraphe II.3.4.2.2.

V.1. Adsorption sur charbon actif (CA)

V.1.1. Adsorption de l'éthanol

L'étude de l'adsorption en flux continu a aussi été menée sur des médias constitués de charbon actif et de dioxyde de titane. Les courbes de perçage de l'éthanol en phase gaz en fonction du temps sont présentées sur la Figure V.1.

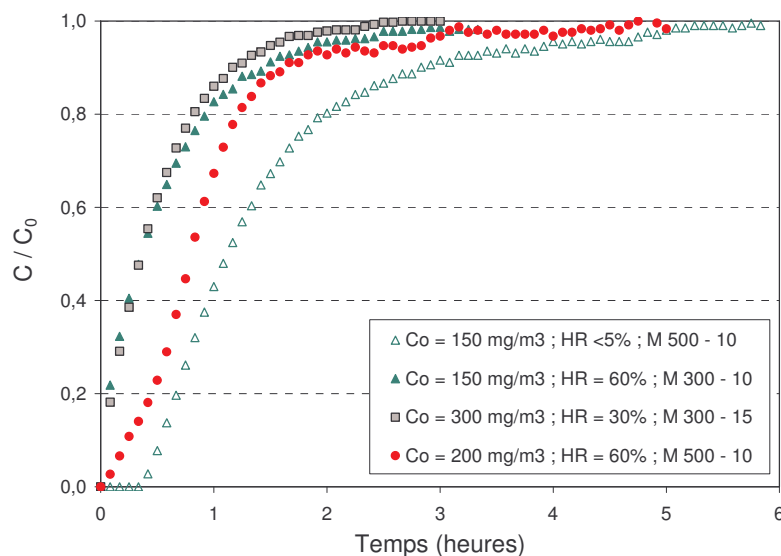


Figure V.1 : Courbes de perçage pour l'éthanol sur CA - TiO₂

Par souci de comparaison avec les temps de perçage à 50% déterminés dans l'étude sur l'adsorption de l'éthanol sur les médias M TiO₂ et M TiO₂ – zéolite, les temps de perçage pour un rapport C/C₀ de 50% sont aussi calculés pour les expérimentations d'adsorption de l'éthanol en phase gaz sur les médias constitués de CA et de TiO₂. Les t_{p 50} sont regroupés dans le Tableau V.1.

Tableau V.1 : Temps de perçage à 50% et paramètres du modèle de Yoon et Nelson pour l'adsorption de l'éthanol sur les médias constitués de CA et de TiO₂

Média	C ₀ mg.m ⁻³	Humidité %	t _{p 50} min	τ ₅₀ min	k' min ⁻¹	R ²
M 300 - 10	150	60	21,4	25,0	0,05	0,976
M 300 - 15	300	30	21,5	24,4	0,06	0,984
M 500 - 10	150	< 5	67,1	75,4	0,04	0,979
M 500 - 10	200	60	48,2	49,6	0,06	0,994

Le charbon actif dont les caractéristiques d'adsorption sont supérieures au TiO₂, présente des temps de perçage de l'éthanol à 50% bien plus longs que pour le dioxyde de titane. En effet, le t_{p 50} est de 0,8 min pour M TiO₂ et les conditions C₀ = 300 mg.m⁻³, HR = 30% alors que pour le média M 300 – 15, il est de 21,5 min. Les quantités d'adsorbant mises en œuvre pour ce type de média sont beaucoup plus importantes que pour M TiO₂ et M TiO₂ - zéolite, c'est pourquoi les temps de perçage atteignent plusieurs dizaine de minutes. En effet, le média CA – TiO₂, placé dans le réacteur, développe une surface d'environ 190 et 114 m² due principalement à la surface spécifique des grains de charbon actif pour les médias dont le grammage en CA est de 500 et 300 g.m⁻² respectivement. Les médias M TiO₂ et M TiO₂ – zéolite, quant à eux, développent une surface spécifique de 4,2 et 5,2 m² respectivement due aux particules de TiO₂ et de zéolite.

Le modèle de Yoon et Nelson a été utilisé pour décrire les courbes de perçage de l'éthanol en phase gazeuse sur les médias constitués de CA et de TiO₂. Un exemple de modélisation est illustré sur la Figure V.2.

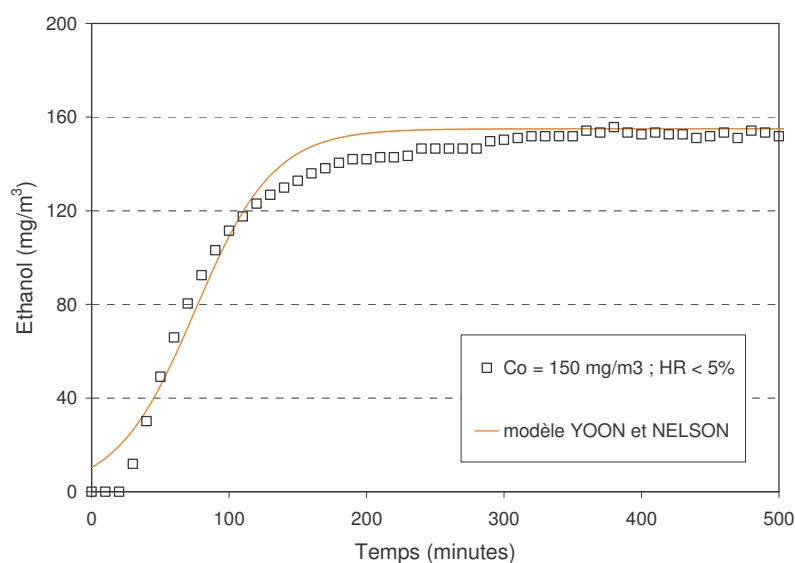


Figure V.2 : Courbe de perçage de l'éthanol sur M 500 – 10 pour C₀ = 150 mg/m³ et HR < 5%

La modélisation des courbes de perçage de l'éthanol sur les médias contenant du charbon actif corrèle peu les points expérimentaux. Cela traduit que les hypothèses de départ de ce modèle ne s'appliquent pas à notre cas. Les valeurs des paramètres τ_{50} et k' , qui représentent respectivement le temps de perçage à 50% et la constante de vitesse du modèle de Yoon et Nelson, sont données dans le Tableau V.1. Même si la corrélation entre le modèle et les points expérimentaux n'est pas très satisfaisante, le modèle permet de déterminer à 15% près la valeur du temps de perçage à 50%.

Comme dans le cas des médias M TiO₂ et M TiO₂ – zéolite, il est possible de déterminer les capacités d'adsorption des médias contenant du charbon actif. Les différentes valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau V.2.

Tableau V.2 : Capacité d'adsorption de l'éthanol pour les médias contenant du charbon actif

Média	C ₀ (mg.m ⁻³)	Humidité (%)	q (mg.g _{média} ⁻¹)
M 300 - 10	150	60	19
M 300 - 15	300	30	26
M 500 - 10	150	< 5	41
M 500 - 10	200	60	24

La capacité d'adsorption de l'éthanol sur les médias contenant du charbon actif est augmentée lorsque la quantité d'adsorbant est accrue et que l'humidité relative en phase gaz diminue. Cette conclusion a été observée par Yoon et Nelson [1988] [1990] [1992] pour l'adsorption du tétrachlorure de carbone et du benzène sur charbon actif. Les valeurs présentées ne permettent pas d'illustrer ces conclusions du fait du changement d'au moins deux paramètres entre chaque expérimentation.

V.1.2. Adsorption de l'hexanoate d'éthyle

Les courbes de perçage de l'hexanoate d'éthyle en phase gaz en fonction du temps sur un média contenant du charbon actif et du TiO₂ sont présentées sur la Figure V.3 pour une même humidité relative de 60%.

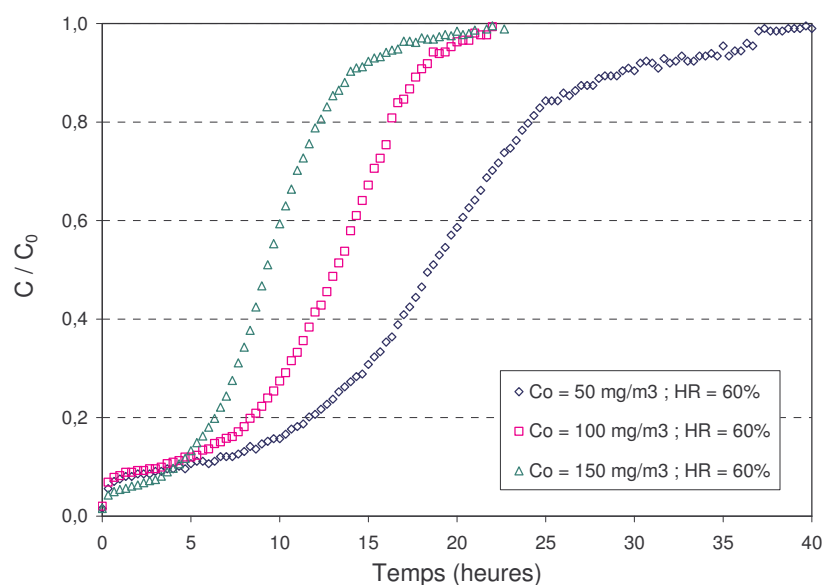


Figure V.3 : Courbes de perçage de l'hexanoate d'éthyle sur M 300 - 15 et pour HR = 60%

Lorsque la concentration augmente, la vitesse du front d'adsorption augmente ce qui se traduit par une pente de la courbe de perçage en hexanoate d'éthyle en début d'adsorption plus importante. Les valeurs de temps de perçage de l'ester sont regroupées dans le Tableau V.3.

Tableau V.3 : Temps de perçage à 50% et paramètres de modélisation de l'adsorption de l'hexanoate d'éthyle sur les médias contenant du CA et du TiO₂

Média	C ₀ mg.m ⁻³	Humidité %	t _{p 50} h	τ ₅₀ h	k' min ⁻¹	R ²
300 - 10	50	60	18,5	17,6	0,29	0,962
	100	60	13,4	13,0	0,38	0,990
	150	60	9,2	9,5	0,53	0,999
300 - 15	50	60	18,5	18,3	0,20	0,995
	100	60	13,1	12,6	0,34	0,990
	150	60	9,2	9,3	0,45	0,999

Les temps de perçage à 50% de l'hexanoate d'éthyle atteignent plusieurs heures. Les temps de perçage entre les médias M 300 – 10 et M 300 – 15, dans les mêmes conditions opératoires, sont identiques puisque l'adsorption sur TiO₂ est négligeable devant l'adsorption due au charbon actif. En effet, en supposant une même affinité de l'hexanoate d'éthyle vis à vis du dioxyde de titane et du charbon actif, la surface spécifique développée par le charbon actif est d'environ 114 m² alors que pour le TiO₂, elle est de 2 et de 1,3 m² pour les médias 300 - 15 et 300 - 10 respectivement.

Les temps de perçage à 50% diminuent lorsque la concentration d'hexanoate d'éthyle en entrée de réacteur augmente. En effet, pour un passage de flux gazeux contenant une concentration d'hexanoate d'éthyle de 50 à 150 mg.m^{-3} , le temps de perçage à 50% décroît de 18,5 à 9,2 h.

Le modèle de Yoon et Nelson ne prenant pas en compte le type d'adsorbat ou de l'adsorbant, il peut être utilisé pour décrire l'adsorption dynamique de l'hexanoate d'éthyle sur le charbon actif. Un exemple de la modélisation de Yoon et Nelson est présenté sur la Figure V.4.

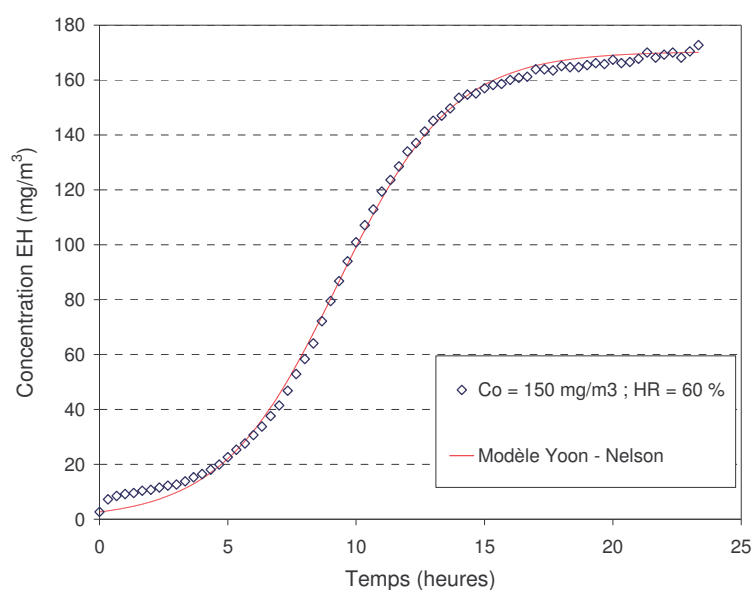


Figure V.4 : Modélisation de la courbe de perçage de l'hexanoate d'éthyle pour un média M 300-15

La modélisation des courbes de perçage de l'hexanoate d'éthyle est généralement très satisfaisante avec des coefficients de corrélation très proches de 1. Les paramètres du modèle τ_{50} et k' sont donnés dans le Tableau V.3. Les temps de perçage à 50%, τ_{50} donnés par le modèle sont similaires aux $t_{p\ 50}$ déterminés graphiquement.

A partir des courbes de perçage de l'hexanoate d'éthyle sur les médias contenant le charbon actif et le TiO_2 , il est possible de calculer des capacités d'adsorption sur ce type de média. Elles sont regroupées dans le Tableau V.4.

Tableau V.4 : Capacité d'adsorption de l'hexanoate d'éthyle pour M 300 – 10 et M 300 - 15

Média	C_0 (mg.m ⁻³)	Humidité (%)	q (mg.g _{média} ⁻¹)
M 300 - 10	50	60	138
	100	60	197
	150	60	263
M 300 - 15	50	60	97
	100	60	239
	150	60	266

Les capacités d'adsorption de l'hexanoate d'éthyle sur le média M CA – TiO₂ augmentent lorsque la concentration en adsorbat dans le flux gazeux en entrée de réacteur augmente. Elles sont de l'ordre d'une centaine de mg.g_{média}⁻¹ pour une concentration en ester de 50 mg.m⁻³ et d'environ 260 mg.g_{média}⁻¹ lorsque la concentration en hexanoate d'éthyle atteint 150 mg.m⁻³. La capacité d'adsorption de l'ester est bien supérieure à celle de l'éthanol puisque pour les mêmes conditions de concentration d'adsorbat ($C_0 = 150$ mg.m⁻³) et d'humidité relative (HR = 60%) dans la phase gaz, la capacité d'adsorption de l'alcool est de 19 mg.g_{média}⁻¹ et celle de l'ester est de 263 mg.g_{média}⁻¹. Ces valeurs traduisent une meilleure affinité de l'ester avec le charbon actif par rapport à celle de l'alcool comme c'était déjà le cas avec le dioxyde de titane et de la zéolite.

V.1.3. Conclusions

La modélisation de Yoon et Nelson s'applique mieux à l'adsorption de l'hexanoate d'éthyle qu'à l'adsorption de l'éthanol. Cela suggère que les étapes limitantes ne sont pas les mêmes pour les deux composés. En effet, si la modélisation de Bohart - Adams s'applique, il est possible de considérer le transfert externe comme l'étape limitante (cas de l'ester) [Le Cloirec et al., 1986]. Dans le cas de l'éthanol, la supposition émise est que le transfert limitant est la diffusion microporeuse.

V.2. Photocatalyse

Le cadre de l'étude est de considérer l'influence d'un adsorbant sur les performances de dégradation photocatalytique d'un composé organique volatil. Comme il a été vu dans le chapitre précédent, la présence de l'adsorbant au sein du média permet d'améliorer les capacités d'adsorption de l'éthanol et de l'hexanoate d'éthyle. Il est maintenant nécessaire d'étudier l'influence de cette adsorption sur la dégradation photocatalytique.

V.2.1. Présentation

Pour cela, nous nous proposons d'étudier deux voies possibles d'utilisation des médias constitués de charbon actif et de TiO_2 . La première est l'utilisation des médias faite jusqu'à présent où l'étape de saturation du média par un composé est effectuée avant la dégradation photocatalytique. La seconde consiste à introduire le flux de polluant au sein du réacteur lorsque la lampe UV est allumée. Ainsi l'étape d'adsorption s'effectue sous irradiation UV. La Figure V.5 présente l'évolution de la concentration en hexanoate d'éthyle en sortie de réacteur et illustre les deux utilisations du média.

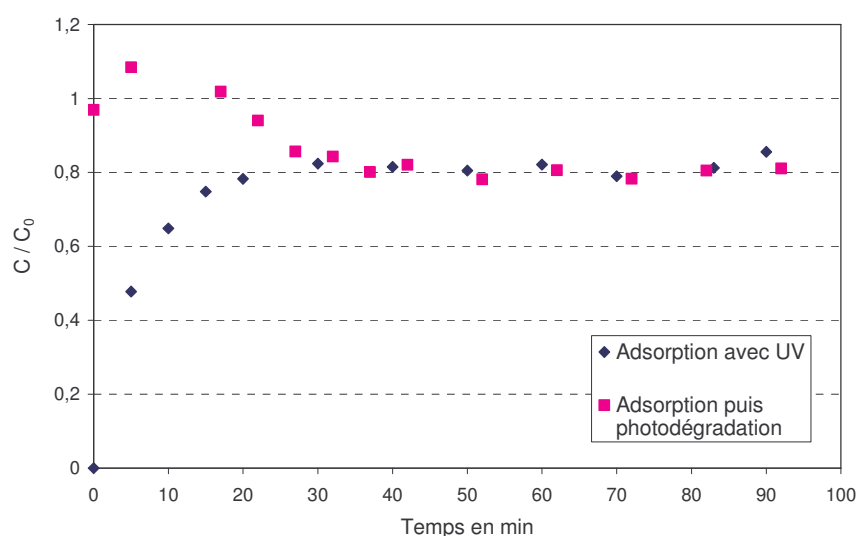


Figure V.5 : Influence de l'étape d'adsorption sur le taux de conversion de l'hexanoate d'éthyle en régime permanent ($M \text{ TiO}_2$, $C_0 = 150 \text{ mg/m}^3$ et $\text{HR} = 60\%$)

Le suivi des concentrations montre bien que la dégradation est la même lorsque le régime permanent est considéré et lorsque les conditions de concentration de polluant et d'humidité en entrée du réacteur sont les mêmes que l'étape d'adsorption ait lieu avant ou pendant la phase d'illumination. Ainsi le taux de conversion et la vitesse de dégradation sont les mêmes lorsque le régime stationnaire est atteint.

Dans la partie précédente sur l'étude de la photocatalyse sur $M \text{ TiO}_2$ et $M \text{ TiO}_2$ - zéolite, l'intérêt s'est porté sur l'influence de l'adsorbant sur la photocatalyse. Dans cette partie, nous verrons le rôle de la photocatalyse sur l'étape d'adsorption. Ces tests ont aussi été réalisés sur des médias contenant de grande quantité d'adsorbant pour étudier ce couplage adsorption - photocatalyse. Les média à disposition, fournis par la société Ahlstrom, sont composés d'une succession de couches : fibres, charbon actif, fibres, TiO_2 .

Comme nous l'avons vu précédemment, les courbes de perçage sur les médias contenant du charbon actif et du TiO_2 les mieux modélisées sont celles réalisées pour l'adsorption de l'hexanoate d'éthyle. Il semblait donc préférable d'utiliser ce composé lors de cette étude.

V.2.2. Photocatalyse après l'étape d'adsorption

Lors de cette étude, la possibilité de régénérer l'adsorbant par l'utilisation de la photocatalyse a été envisagée. Pour cela il est nécessaire de déterminer les quantités adsorbées lors de la phase d'adsorption dans l'obscurité, la quantité désorbée lors de l'illumination du catalyseur et enfin la place libérée par l'étape de photocatalyse. Les étapes suivantes ont alors été réalisées : l'adsorption dans l'obscurité, ensuite la lampe est allumée pour procéder à l'étape de photocatalyse. Une fois le régime permanent atteint, la lampe est éteinte et une phase d'adsorption dans l'obscurité a lieu à nouveau (Figure V.6).

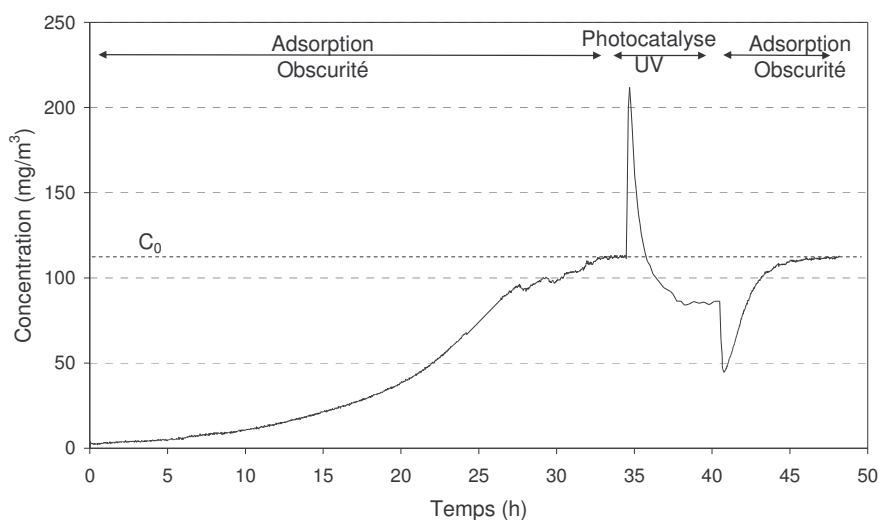


Figure V.6 : Evolution de la concentration en hexanoate d'éthyle en sortie de réacteur pour un média M 500 -10, $C_0 = 100 \text{ mg.m}^{-3}$ et HR = 60% sur le réacteur polymère

Dans le cas de cette expérience, la quantité adsorbée est estimée à 95 mg d'hexanoate d'éthyle pendant les 35 heures qu'a duré l'étape d'adsorption. Une fois la lampe allumée, un pic de désorption du composé a lieu et la masse désorbée est estimée à 7 mg d'hexanoate d'éthyle désorbé. La photocatalyse permet de dégrader 23% d'hexanoate d'éthyle en sortie de réacteur. Lors de la deuxième phase d'adsorption, après arrêt de l'irradiation, le média adsorbe 7 mg d'hexanoate d'éthyle. Les résultats de cette expérience préliminaire et des expériences effectuées sur le réacteur en acier inoxydable sont présentés dans le Tableau V.5.

Tableau V.5 : Quantité adsorbée et désorbée pour les différentes étapes d'adsorption et de photocatalyse réalisées sur les média Charbon Actif – TiO₂

Réacteur	Média	Concentration mg.m ⁻³	Humidité %	Adsorption initiale mg	Désorption mg	Adsorption mg
polymère	M 500 - 10	100	60	95	5	7
polymère	M 500 - 10	150	<5	125	14	15
Acier inox	M 300 - 10	50	60	25	nq	0,6
Acier inox	M 300 - 10	100	60	37	nq	0,3
Acier inox	M 300 - 10	150	60	43	nq	0,2
Acier inox	M 300 - 15	50	60	27	nq	0,2
Acier inox	M 300 - 15	100	60	41	nq	0,1
Acier inox	M 300 - 15	150	60	48	nq	0,3

nq : non quantifiable

Les quantités d'hexanoate d'éthyle adsorbées lors de l'adsorption initiale sur les médias contenant du charbon actif sont plus importantes dans le cas de l'adsorption sur le réacteur polymère (95 - 125 mg) que pour l'adsorption sur le réacteur en acier inoxydable (25 – 48 mg) puisque la quantité de média est plus importante dans le premier cas. Les masses d'hexanoate d'éthyle désorbées lors de l'étape de photocatalyse sont plus faibles que celles de l'adsorption et ne sont pas quantifiables lors des essais réalisés sur le réacteur en acier inoxydable.

Cependant, cette manipulation montre clairement que la photocatalyse, dans nos conditions, ne permet pas la régénération attendue de l'adsorbant. En effet, la place libérée sur les sites actifs du TiO₂ et du CA pour l'adsorption du polluant n'est due qu'à la désorption du polluant lors de l'élévation de température ayant lieu lors de la mise en fonctionnement de la lampe UV lorsque celle-ci est significative.

Dans le cas des expérimentations sur le réacteur en acier inoxydable, étant données les faibles quantités désorbées, il pourrait aussi s'agir d'une désorption produite par la modification de surface du TiO₂ lors de l'éclairement UV comme le suggère Vallet [2006].

Pour un média uniquement constitué de TiO₂ (soit 25,5 g de TiO₂ par m² de média) placé dans le réacteur en acier inoxydable avec une concentration en hexanoate d'éthyle de 150 mg.m⁻³ et une humidité de l'ordre de 60% dans le flux d'alimentation, la quantité adsorbée dans le paragraphe III.2.2.1 est d'environ 0,5 mg d'ester lors de l'étape d'adsorption. En appliquant le facteur correctif dû à la différence de composition en TiO₂ des médias M TiO₂

et M 300 - 10, la masse d'ester adsorbée sur le TiO_2 est de 0,2 mg pour le média M 300 – 10 et une concentration en ester dans le flux gazeux de 150 mg.m^{-3} et une humidité de 60%. Ceci correspond à la valeur obtenue lors de la deuxième phase d'adsorption (Tableau V.5).

Les vitesses de dégradation de l'hexanoate d'éthyle sur les médias M 300 – 10 et M 300 – 15 sont présentées sur la Figure V.7.

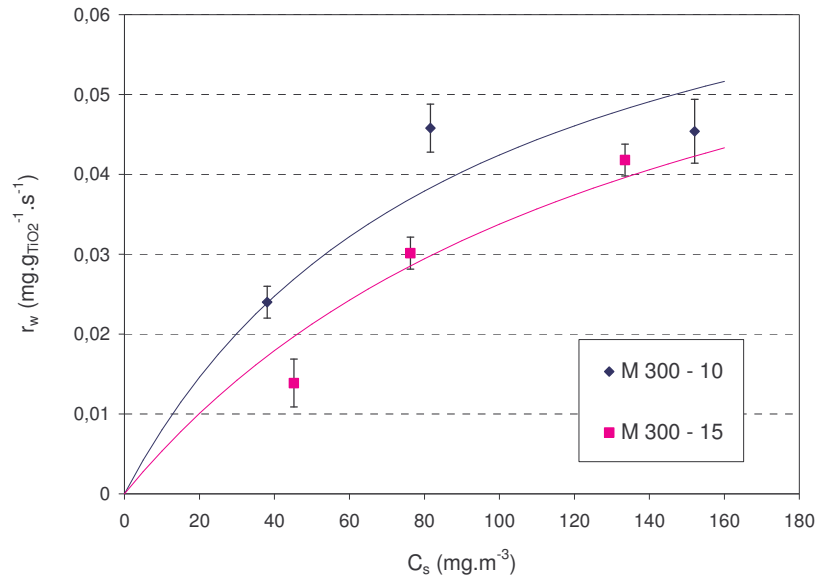


Figure V.7 : Vitesses de dégradation de l'hexanoate d'éthyle sur M 300 – 10 et M 300 – 15

La vitesse de dégradation rapportée à la surface de média est plus importante pour le média M 300 -15 que pour M 300 – 10. Cependant, les vitesses de dégradation rapportées à la masse de TiO_2 pour le média M 300 – 10 sont supérieures à celles du média M 300 – 15 (Figure V.7). Ainsi, il semble que la masse de TiO_2 pour le média M 300 – 15, soit un grammage de 15 gramme de TiO_2 par m^2 de média, parait moins efficace que la masse de catalyseur du média M 300 – 10. Ceci s'explique par le fait que seule une partie du TiO_2 présent absorbe les irradiations UV et est par conséquent actif. Ainsi la part de TiO_2 non actif est plus importante pour le média M 300 – 15 que pour le média M 300 -10, et ainsi une vitesse de dégradation massique plus faible pour les mêmes conditions opératoires.

Les vitesses de dégradation de l'hexanoate d'éthyle en phase gaz pour le média 300 -10 ont permis d'effectuer une modélisation de type Langmuir – Hinshelwood. La linéarisation de ces 3 vitesses de dégradation donne une approximation des valeurs de la constante de vitesse k et de la constante d'adsorption qui sont regroupées dans le Tableau V.6.

Tableau V.6 : Valeurs des paramètres de Langmuir - Hinshelwood pour la dégradation de l'hexanoate d'éthyle sur M 300 - 10

Média	Humidité %	k $\text{mg.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$	K_{ads} $\text{m}^3.\text{mg}^{-1}$
M 300 -10	60	0,081	0,011
M 300 - 15	60	0,082	0,007

Les valeurs des constantes k et K_{ads} ne sont pas les mêmes que pour les médias M TiO_2 et M TiO_2 – zéolite lors de la dégradation de l'éthanol (Tableau IV.5). Il est supposé que la différence entre les valeurs provienne des disparités de composition de catalyseur entre les différents médias.

V.2.3. Adsorption sous irradiation UV

V.2.3.1. Présentation des résultats

Afin de déterminer l'influence de la photocatalyse sur l'adsorption des composés sur le média, une étape d'adsorption sous UV a été réalisée. Pour cette expérience, le flux de polluant est introduit au sein du réacteur au même instant que l'irradiation commence. Cette manipulation permet de coupler les étapes de photocatalyse et d'adsorption. La Figure V.8 représente l'évolution de la concentration en hexanoate d'éthyle pendant l'étape d'adsorption dans des conditions d'éclairement ou d'obscurité dans les mêmes conditions opératoires que présentées sur la Figure V.6 (Média M 500-15, réacteur polymère, $Q = 800 \text{ mL.min}^{-1}$, $C_0 = 100 \text{ mg.m}^{-3}$ et $\text{HR} = 60\%$).

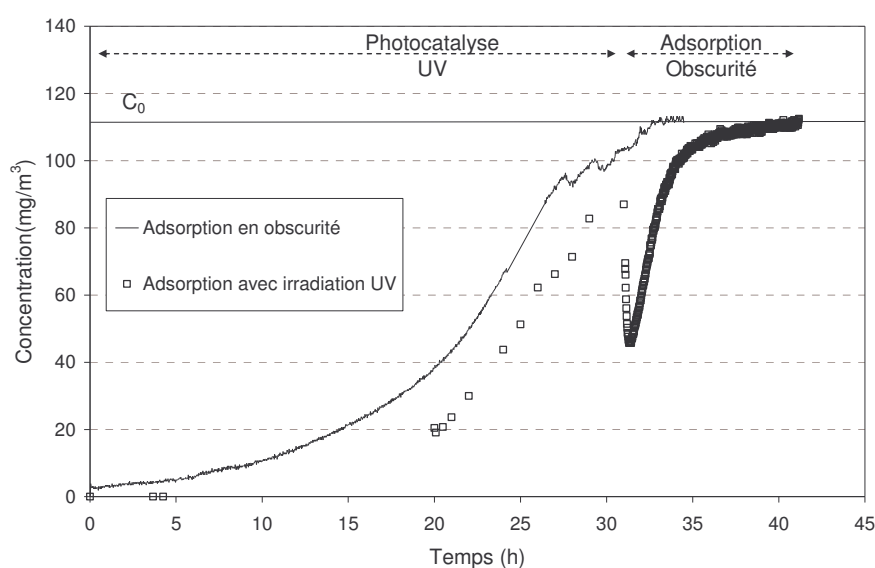


Figure V.8 : Adsorption de l'hexanoate d'éthyle ($C_0 = 100 \text{ mg.m}^{-3}$ et $\text{HR} = 60\%$) sur un média M 500 - 10 dans l'obscurité et sous irradiation UV

Comme il est possible de le constater, l'utilisation de la photocatalyse permet de retarder la saturation du charbon actif. En effet, le temps de perçage à 50% est retardé d'environ 100 minutes lorsque le média est irradié. La quantité adsorbée lors de l'arrêt de l'irradiation est estimée à 7 mg d'hexanoate d'éthyle environ, ce qui correspond à la valeur obtenue pour les mêmes conditions lorsque l'étape d'adsorption précède la photocatalyse.

La même expérimentation est réalisée dans des conditions différentes de concentration et de réacteur. Il s'agit d'un essai réalisé sur le réacteur en acier inoxydable avec les conditions suivantes : $C_0 = 150 \text{ mg.m}^{-3}$, $HR = 60\%$. La Figure V.9 présente l'évolution de la concentration en hexanoate d'éthyle dans la phase gaz en sortie de réacteur pour l'adsorption en condition illuminée et en obscurité.

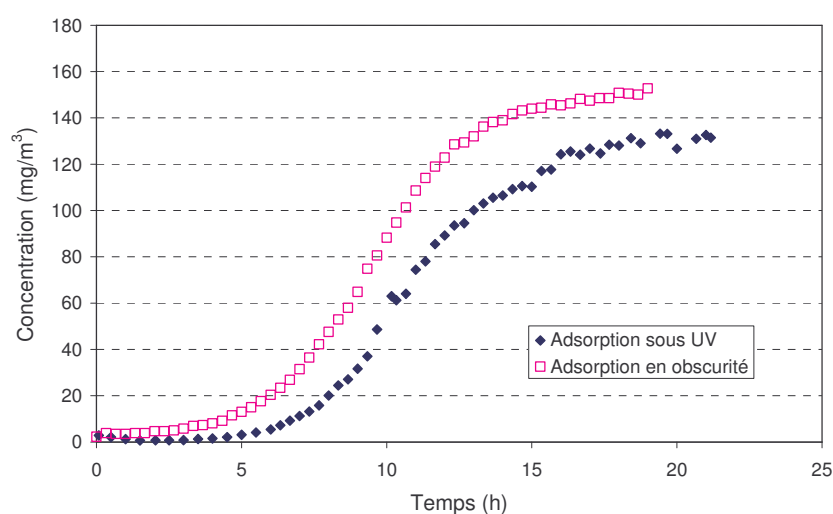


Figure V.9 : Adsorption de l'hexanoate d'éthyle ($C_0 = 150 \text{ mg/m}^3$ et $HR = 60\%$) sur un média M 300 – 10 dans l'obscurité et sous irradiation UV

L'adsorption de l'hexanoate d'éthyle en phase gaz sous irradiation UV montre que le temps de perçage à 50% est également retardé d'environ 100 minutes. Le taux de dégradation est d'environ 20% dans les conditions opératoires de fonctionnement.

V.2.3.2. Modélisation de l'adsorption sous irradiation

Afin d'évaluer s'il existe une synergie entre l'adsorption sur le charbon actif et la photocatalyse sur les médias contenant du charbon actif et du TiO_2 , il a été envisagé de modéliser les courbes d'adsorption de l'hexanoate d'éthyle en phase gaz par un modèle simple qui s'appuie sur le principe que la configuration du média (succession de couches) génère une succession d'étapes en série. Ce principe peut être schématisé de la manière suivante (Figure V.10) :

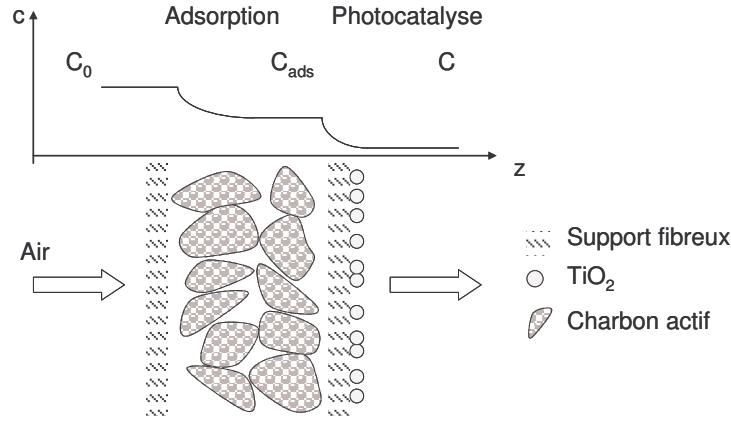


Figure V.10 : Schéma du processus de dégradation pour un média M CA – TiO₂

La concentration C_0 correspond à la concentration en hexanoate d'éthyle en phase gaz en entrée de réacteur. Il survient ensuite l'étape d'adsorption sur charbon actif qui génère une concentration en phase gaz à l'équilibre C_{ads} . Cette nouvelle concentration correspond à la concentration en phase gaz en entrée de l'étape de la photocatalyse sur TiO₂. La concentration dégradée en hexanoate d'éthyle lors du processus photocatalytique est notée C_{deg} et la concentration en phase gaz en sortie de réacteur est notée C .

Ainsi, la concentration en hexanoate d'éthyle en sortie de réacteur s'exprime $C = C_{ads} - C_{deg}$.

Afin de déterminer la concentration en sortie de la phase d'adsorption, le modèle de Yoon et Nelson vu dans les chapitres précédents est utilisé. Il est rappelé par l'équation Eq. V.1.

$$t = \tau_{50} + \frac{1}{k'} \ln \frac{C}{C_0 - C} \quad \text{Eq. V.1}$$

Avec C_0 la concentration initiale en adsorbat dans la phase fluide (mg.m^{-3}), C la concentration en sortie de l'adsorbant (mg.m^{-3}), t le temps (min), k' la constante de vitesse (min^{-1}), τ_{50} le temps nécessaire pour un perçage de l'adsorbat à 50% (min).

Ainsi, il est possible d'écrire :

$$C_{ads} = C_0 \frac{e^{k'(t-\tau_{50})}}{1 + e^{k'(t-\tau_{50})}} \quad \text{Eq. V.2}$$

Avec C_0 la concentration initiale en adsorbat dans la phase fluide (mg.m^{-3}), C_{ads} la concentration en sortie de l'adsorbant (mg.m^{-3}), t le temps (min), k' la constante de vitesse (min^{-1}), τ_{50} le temps nécessaire pour un perçage de l'adsorbat à 50% (min).

Les paramètres de cette modélisation ont été déterminés dans le paragraphe V.1.2 dans le cadre de l'étude de l'adsorption de l'hexanoate d'éthyle en phase gaz en condition d'obscurité sur les médias contenant du charbon actif et du TiO₂.

Pour l'étude de la dégradation photocatalytique, le réacteur est assimilé à un réacteur continu parfaitement agité où la concentration en entrée correspond à C_{ads} . Il est alors possible d'écrire si l'accumulation est négligée (hypothèse d'un régime quasi-stationnaire) :

$$r = \frac{Q(C_{ads} - C)}{m_{TiO_2}} \quad \text{Eq. V.3}$$

Avec C_{ads} la concentration en hexanoate d'éthyle en entrée de la phase de dégradation ($mg.m^{-3}$), C la concentration en sortie de réacteur ($mg.m^{-3}$), Q le débit volumique en entrée de réacteur ($m^3.s^{-1}$), m_{TiO_2} la masse de catalyseur (g).

Si la vitesse de dégradation est considérée comme de type Langmuir – Hinshelwood. Il est possible d'écrire l'équation Eq. V.4.

$$r = \frac{kK_{ads}C}{1 + K_{ads}C} \quad \text{Eq. V.4}$$

Avec k la constante de réaction ($mg.g_{TiO_2}^{-1}.s^{-1}$) et K_{ads} la constante d'adsorption ($m^3.mg^{-1}$)

En remplaçant r dans l'expression du bilan précédent (Eq. V.3), on obtient :

$$C = \frac{-(Q - QK_{ads}C_{ads} + m_{TiO_2}kK_{ads}) + \sqrt{(Q - QK_{ads}C_{ads} + m_{TiO_2}kK_{ads})^2 + 4Q^2K_{ads}C_{ads}}}{2QK_{ads}} \quad \text{Eq. V.5}$$

Ainsi la concentration en sortie de réacteur après les étapes d'adsorption et de photocatalyse dépend des différents paramètres déterminés précédemment qui sont rappelés dans le Tableau V.7. En effet, les paramètres d'adsorption ont été déterminés lors de la modélisation des courbes de perçage en condition d'obscurité. Pour les paramètres de photocatalyse, les valeurs de k et K_{ads} correspondent aux valeurs obtenues lors de la photocatalyse de l'hexanoate d'éthyle sur le média M 300 – 10 dans le paragraphe V.2.2. Le débit correspond au débit de travail soit $8,3 \cdot 10^{-3} m^3.s^{-1}$ et le retard pur est estimé à partir de l'écart de temps qu'il existe entre la courbe d'adsorption en condition d'obscurité et l'adsorption sous irradiation UV soit à 100 min dans le paragraphe V.2.3.

Tableau V.7 : Paramètre du modèle pour l'adsorption de l'hexanoate d'éthyle sous irradiation

Etape	Adsorption	Dégradation
τ_{50} (min)	563	
k' (min^{-1})	0,0088	
k ($mg.g_{TiO_2}^{-1}.s^{-1}$)	-	0,081
K_{ads} ($m^3.mg^{-1}$)	-	0,011
Q ($m^3.s^{-1}$)	-	0,008
Retard pur (min)	-	100

Comme le montre la Figure V.11, l'adéquation entre le modèle et les points expérimentaux est tout à fait convenable. Le modèle décrit parfaitement le comportement du média lorsque l'adsorption est réalisée sous irradiation UV.

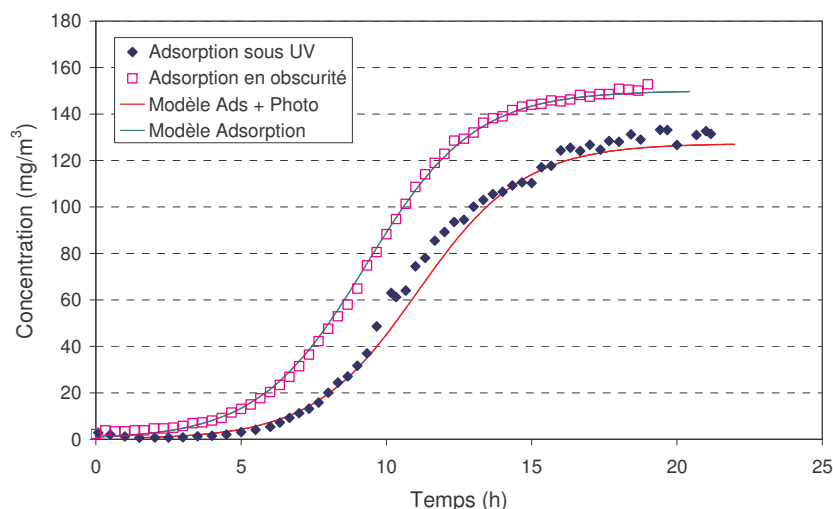


Figure V.11 : Modélisation de l'adsorption sous irradiation UV de l'hexanoate d'éthyle ($C_0 = 150$ mg/m³ et HR = 60%) sur un média M 300 – 10

Ainsi, l'association entre le charbon actif et le TiO₂ séparés par une couche de fibres ne semble pas fournir de synergie entre les étapes d'adsorption et de photocatalyse. Ces deux processus se déroulent indépendamment l'un de l'autre et ont lieu en série. Les hypothèses de départ de la construction de ce modèle semblent donc validées.

V.3. Synthèse

Le dimensionnement et l'utilisation d'un pilote sur le site Naturamole n'a malheureusement pas été possible dans le temps imparti. Toutefois, au cours de ce paragraphe, quelques critères de dimensionnement seront proposés pour obtenir des ordres de grandeur pour une épuration des effluents en sortie du procédé d'estérification.

Le mélange des réactifs est réalisé au sein d'un réacteur d'une contenance de 100 L. Les effluents issus de ce réacteur lors de la synthèse de l'ester, essentiellement constitués d'éthanol et d'hexanoate d'éthyle, sont la source majoritaire de pollution olfactive au sein de la société. Le temps moyen de production est estimé à huit heures. Le débit généré est d'environ 15 m³.h⁻¹. Pour travailler à la même vitesse que lors des essais en laboratoire, une surface de réacteur de 0,2 m² est nécessaire. L'éthanol, n'étant pas le composé le plus odorant, ne sera pas pris en compte dans les calculs de dimensionnement pour faciliter l'étude.

Deux approches ont été envisagées pour une épuration de l'hexanoate d'éthyle. La première consiste à n'étudier que l'adsorption de l'hexanoate d'éthyle sur le charbon actif comme technique de traitement. La deuxième approche présente la photodégradation de l'ester sur le média M TiO₂ – zéolite.

V.3.1. Utilisation d'un média M CA – TiO₂

Lors de la fabrication de l'ester, la quantité d'hexanoate d'éthyle rejetée en sortie de procédé est estimée à 11 grammes par intégration de la Figure II.21. En sortie de réacteur, la limite de concentration en hexanoate d'éthyle est fixée à 10 mg.m⁻³. Ainsi, la quantité de charbon actif nécessaire à l'adsorption des 11 g, pour les mêmes conditions de vitesse de passage qu'en laboratoire et une humidité relative de 60%, est d'environ 160 g pour remplir les objectifs de concentration en sortie de réacteur d'estérification ce qui représente une surface d'environ 0,53 m² de média M 300 – 10.

Cette valeur de surface n'est qu'une approximation du fait que la compétition avec l'éthanol n'est pas envisagée. En prenant en compte la présence de l'alcool, il est nécessaire de mettre en œuvre des surfaces plus importantes.

V.3.2. Utilisation du média M TiO₂ – zéolite

Dans le cadre de la photocatalyse, une conversion de l'hexanoate d'éthyle de 99,99% soit une variation de concentration de 150 à 0,011 mg.m⁻³, c'est-à-dire jusqu'au seuil de détection olfactif, est envisagée. La vitesse de dégradation r_w de l'hexanoate d'éthyle est d'environ 0,02 mg.g_{TiO₂}⁻¹.s⁻¹, pour une concentration en phase gazeuse de 150 mg.m⁻³ et une humidité relative de 60%. Pour un abattement de 99,99% d'hexanoate d'éthyle, il est nécessaire de mettre en œuvre environ 32 g de TiO₂. Avec la composition du média M TiO₂ – zéolite, ceci représente une surface de 1,8 m².

Cette valeur de surface ne prend en compte que la conversion et non la minéralisation de l'hexanoate d'éthyle, principal composé odorant. Ainsi, les surfaces à mettre à œuvre pour obtenir une minéralisation complète en CO₂ et H₂O devront être plus importantes. Pour respecter la vitesse de passage étudiée au sein du laboratoire, un système multi-étages doit être envisagé. Cependant, cette configuration risque de générer des pertes de charges non négligeables.

V.4. Conclusions

L'utilisation d'un média constitué de charbon actif et de dioxyde de titane a permis d'observer l'influence d'une part importante d'adsorbant. Le charbon actif permet des adsorptions de l'éthanol et de l'hexanoate d'éthyle beaucoup plus importantes que celles observées pour M

TiO₂ et M TiO₂ – zéolite. Il semble que, dans nos conditions d'utilisation, la photocatalyse ne permet pas la régénération de l'adsorbant.

Conclusions générales et perspectives

L'objectif de ce travail a été d'étudier la dégradation photocatalytique de composés odorants en phase gazeuse pour le traitement des nuisances olfactives issues du procédé d'estérification de la société Naturamole. La dégradation de deux composés a été réalisée : l'hexanoate d'éthyle, un ester constituant de l'arôme de fraise et l'éthanol, réactif de la réaction de production de l'hexanoate d'éthyle. Ces molécules sont de familles différentes (ester et alcool) et possède des propriétés très différentes (solubilité, seuils olfactifs).

Le réacteur de laboratoire mis en œuvre a été conçu pour dégrader les polluants gazeux en régime dynamique et flux de polluant traversant le média de catalyseur, afin de simuler à petite échelle les conditions d'exploitation réelles. Les études ont été réalisées sur différents matériaux photocatalytiques constitués de TiO_2 , de zéolite ou de charbon actif lorsque le TiO_2 est associé à un adsorbant.

La première étape a été consacrée à l'analyse de l'atmosphère de l'industriel Naturamole, producteur de molécules aromatiques naturelles par bioconversion, et la détermination des principales sources de pollution odorante. Le réacteur d'estérification a été identifié comme le principal responsable d'émission de composés odorants. Pour la production d'hexanoate d'éthyle, l'oxygénation du milieu réactionnel génère un effluent fortement chargé en éthanol et en ester. Ces concentrations peuvent atteindre 50 g.m^{-3} d'éthanol et 150 mg.m^{-3} d'hexanoate d'éthyle. Ces analyses ont permis de mettre en avant l'influence du taux d'humidité relative sur le procédé de traitement puisque elle peut varier de 8 à 70% au cours de la production. Ces campagnes ont permis de fixer les conditions de travail pour les essais réalisés en laboratoire.

L'étude de l'adsorption des médias constitués de TiO_2 pour M TiO_2 et de dioxyde de titane et de zéolite pour M TiO_2 – zéolite a mis en évidence l'absence de contribution de la zéolite en terme d'adsorption de l'éthanol ou de l'hexanoate d'éthyle. La compétition d'adsorption entre les molécules d'eau et les composés cibles en phase gaz a été montrée. Pour des conditions opératoires semblables en concentration d'hexanoate d'éthyle (150 mg.m^{-3}), la capacité d'adsorption varie de 152 à $40 \text{ mg.g}_{\text{TiO}_2}^{-1}$ pour une humidité relative variant de 5 à 60%. L'adsorption de l'hexanoate d'éthyle sur le TiO_2 est meilleure celle de l'éthanol. En effet, pour une même concentration (150 mg.m^{-3}) et humidité (de l'ordre de 5%) et M TiO_2 , la capacité maximale d'adsorption de l'ester est de $152 \text{ mg.g}_{\text{TiO}_2}^{-1}$ alors que celle de l'alcool est de $48 \text{ mg.g}_{\text{TiO}_2}^{-1}$. La modélisation des courbes de perçage a été réalisée par le modèle de Yoon et Nelson [1984] et a montré une bonne adéquation entre les points expérimentaux et le modèle. Etant donné que ce modèle est un cas particulier du modèle de Bohart et Adams

[1920], il est possible de dire que la limitation de la cinétique d'adsorption est due au transfert externe.

L'influence des paramètres opératoires sur la cinétique de dégradation a ensuite été étudiée sur les médias $M\ TiO_2$ et $M\ TiO_2 - \text{zéolite}$. L'étude du sens de la configuration en flux de polluant et en flux de photons a montré une différence peu significative entre des flux à co-courant ou à contre-courant dans nos conditions de travail. La variation de vitesse de passage à travers le média catalytique laisse supposer que la cinétique de dégradation est non pas limitée par le transfert de matière mais par la réaction catalytique. La dégradation de l'éthanol suit une loi cinétique de type Langmuir – Hinshelwood qui confirme l'imposition de la cinétique par la réaction de dégradation. La méthodologie des plans d'expériences a été appliquée pour décrire la vitesse de dégradation de l'hexanoate d'éthyle. L'étude de l'influence de l'humidité relative a démontré des comportements différents pour la dégradation de l'éthanol et de l'ester. En effet, dans le cas de l'alcool, les meilleures dégradations sont obtenues pour les humidités les plus faibles de l'ordre de 5%. Les vitesses de dégradation de l'hexanoate d'éthyle sont plus importantes pour une humidité relative de 30 % ce qui laisse supposer l'existence d'un optimum en matière de concentration en eau dans la phase gaz. L'adaptation du modèle de Langmuir – Hinshelwood dans le cas de l'éthanol a permis d'illustrer l'influence de la concentration en eau sur les constantes de vitesse k et d'adsorption K_{ads} .

Concernant les mécanismes réactionnels, l'analyse des intermédiaires de dégradation a permis de confirmer les éléments de la littérature de la dégradation de l'éthanol. En effet, l'acétaldéhyde a été détecté comme l'intermédiaire principal cité par de nombreux auteurs. Pour l'hexanoate d'éthyle, les intermédiaires détectés sont en accord avec une réaction d'oxydation produisant des alcools, aldéhydes et acides gras volatils de chaîne carbonée plus petite que le composé initial.

L'étude des médias constitués de dioxyde de titane et de charbon actif a montré la grande capacité d'adsorption du charbon actif. La modélisation des courbes de perçage de l'hexanoate d'éthyle par le modèle de Yoon et Nelson confirme que l'étape de limitation est le transfert externe. Cependant, la faible adéquation entre les points expérimentaux et le modèle laisse supposer que la limitation est due à une autre étape de transfert pour l'adsorption de l'éthanol.

La photocatalyse n'a pas permis de régénérer le charbon actif puisque, dans le meilleur des cas, seul 10 % de la quantité adsorbée en hexanoate d'éthyle sur l'adsorbant est désorbée par, vraisemblablement, la chaleur apportée par la lampe UV. Ainsi, sur les médias constitués d'une couche de charbon actif et de TiO_2 , il n'existe pas de synergie entre l'étape

d'adsorption et la photocatalyse. Ce fait est appuyé par la modélisation des courbes de perçage réalisées sous irradiation ultraviolette. Cette modélisation est basée sur l'hypothèse que l'adsorption et la photocatalyse sont deux étapes distinctes réalisées en série.

D'un point de vue fondamental, il serait aujourd'hui intéressant d'approfondir les mécanismes réactionnels de la dégradation de l'hexanoate d'éthyle permettant d'optimiser les conditions d'humidité à mettre en œuvre lors de sa dégradation. Une modélisation des courbes de perçage de l'éthanol et de l'hexanoate d'éthyle par un modèle de connaissance permettrait de confirmer les étapes limitantes supposées dans le cas de l'éthanol.

La mise en évidence de la minéralisation est un point qui n'a pas pu être abordée dans cette étude mais elle est primordiale pour une application sur site industriel. Il serait aussi intéressant d'étudier plus profondément le mélange des composés ester – alcool. Ces études permettraient d'ajuster au mieux les surfaces de dégradation à mettre en œuvre pour l'application sur site industriel.

Bibliographie

ADEME - Site internet consultable en juin **2007**

(<http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=15979>)

AFNOR - Mesures olfactométriques – Mesurage de l'odeur d'un effluent gazeux. Association Française de Normalisation, NF X43 103, 1996

AGRANOVSKI I.E., MOUSTAFA S., BRADDOCK D. – Performance of activated carbon loaded fibrous filters on simultaneous removal of particulate and gaseous pollutants, *Environmental Technology*, 26, 757-766, **2005**

AHLSTROM PAPER GROUP RCC – Composition photocatalytique, France, WO 9951345, **1999**

ALBERICI R. M., JARDIM W. F. - Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 14, 55-68, **1997**

AO C.H., LEE S.C. - Enhancement effect of TiO₂ immobilized on activated carbon filter for the photodegradation of pollutants at typical indoor air level, *Applied Catalysis B: Environmental*, 44, 191-205, **2003**

AO C.H., LEE S.C. - Combination effect of activated carbon with TiO₂ for the photodegradation of binary pollutants at typical indoor air level, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 161, 131-140, **2004**

BENOIT-MARQUIE F., WILKENHONER U., SIMON V., M. BRAUN A., OLIVEROS E., MAURETTE M. T. - VOC photodegradation at the gas-solid interface of a TiO₂ photocatalyst, Part I : 1-butanol and 1- butylamine, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 132 , 225-232, **2000**

BLAKE D.M. – Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, **1994**

BLAKE D.M. – Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, Update number 1 to June, **1995**

BLAKE D.M. – Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, Update number 2 to October, **1996**

BLAKE D.M. – Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, Update number 3 to January, **1999**

BLAKE D.M. – Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, Update number 4 to October, **2001**

BLOUNT M.C., BUCHHOLZ J.A., JFALCONNER L. - Photocatalytic decomposition of aliphatic alcohols, acids and esters, *Journal of Catalysis*, 197, 303-314, **2001**

BOHART G.S., ADAMS E.Q. – Some aspects of the behaviour of charcoal with respect to chlorine, *Journal of the American Chemical Society*, 42, 523-544, **1920**

BOUZAZA A., LAPLANCHE A. - Photocatalytic degradation of toluene in the gas phase: comparative study of some TiO₂ supports, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 150, 207-212, **2002**

BRAUN A.M., MAURETTE M.T., OLIVEROS E. – Technologie photochimique, Presses polytechniques Romandes, 542 p., **1986**

BRUNAUER S., DEMING L.S., DEMING W.E., TELLER E. – On the theory of Van der Waals adsorption of gases, *Journal of the American Chemical Society*, 62, 7, 1723-1732, **1940**

BYRNE J.A., EGGINS B.R., BROWN N.M.D., McKINNEY B., ROUSE M. - Immobilisation of TiO₂ powder for the treatment of polluted water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 17, 1-2, 25-36, **1998**

CAL M.P., ROOD M.J., LARSON S.M. - Removal of VOCs from humidified gas streams using activated carbon cloth, *Gas Separation & Purification*, 10, 2, 117-121, **1996**

CHEN A., LU G., TAO Y., DAI Z., GU H. – Novel photocatalyst immobilized on springs and packed photoreactor, *Mater. Phys. Mech.*, 4, 121-124, **2001**

CHIOVETTA M.G., ROMERO R.L., CASSANO A.E. - Modeling of a fluidized-bed photocatalytic reactor for water pollution abatement, *Chemical Engineering Science*, 56, 4, 1631-1638, **2001**

CITEPA - Site internet consultable en juin 2007, mise à jour du 23 février **2006**
(http://www.citepa.org/emissions/nationale/Aep/aep_covnm.htm)

CORNET D. – Catalyse hétérogène, *Techniques de l'ingénieur*, J1 250, 27 p, **1992**

CORONADO J.M., ZORN M.E., TEJEDOR-TEJEDOR I., ANDERSON M.A. – Photocatalytic oxidation of ketones in gas phase over TiO₂ thin film: a kinetic study on the influence of water vapor, *Applied Catalysis B: Environmental*, 135, 1-16, **2003**

CROMER D.T., HERRINGTON K. – The structures of Anatase and Rutile, *Journal of American Chemical Society*, 4677-4708, **1955**

DELAGE F., PRE P., LE CLOIREC P. – Mass transfer and warming during adsorption of high concentrations of VOCs on an activated carbon bed: experimental and theoretical analysis, *Environmental Science and Technology*, 34, 4816-4821, **2000**

DEMEESTERE K., DEWULF J., VAN LANGENHOVE H. - Heterogeneous photocatalysis as an advanced oxidation process for the abatement of chlorinated, monocyclic aromatic and sulfurous Volatile Organic Compounds in air: State of the art, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37, 489–538, **2007**

DEVEAU P.A., ARSAC F., THIVEL P.X., FERRONATO C., DELPECH F., CHOVELON J.M., KALUZNY P., MONNET C. - Different methods in TiO₂ photodegradation mechanism studies: Gaseous and TiO₂-adsorbed phases, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 692-697, **2007**

DEVOS M., PATTE F., ROUAULT J., LAFFORT P., VAN GEMERT L.J. - Standardized human olfactory thresholds, IRL Press, 165 p, **1990**

EL-SHEIKH A.H., NEWMAN A.P., AL-DAFFAEE H., PHULL S., CRESSWELL N., YORK S. - Deposition of anatase on the surface of activated carbon, *Surface & coatings technology*, 187, p. 284-292, **2004**

GRANT F.A. – Properties of Rutile (titanium dioxide), *rev. Mod. Phys.*, 31, 646 , **1959**

GREGG S.J., SING K.S. - Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed., Academic Press: London, Chapter 5, **1984**

HAGER S., BAUER R., KUDIELKA G. – Photocatalytic oxidation of gaseous chlorinated organics over titanium dioxide, *Chemosphere*, 41, 8, 1219-1225, **2000**

HERRMANN J.M. - Heterogenous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems, *Catalysis Today*, 24, 157-164, **1995**

HERRMANN J.M. - Heterogenous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 53, 115-129, **1999**

HOSSAIN M., RAUPP G.B., HAY S.O., OBEE T.N. - Three-dimensional developing flow model for photocatalytic monolith reactors, *AIChE Journal*, 45, 6, 1309-1321, **1999**

HUANG Z.H., KANG F., LIANG K.M., HAO J. – Breakthrough of methylethylketone and benzene vapors in activated carbon fiber beds, *Journal of Hazardous Materials*, B98, 107-115, **2003**

ISHIBASHI K.I., FUJISHIMA A., WATANABE T., HASHIMOTO K. – Quantum yields of active species formed on TiO₂ photocatalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 134, 139-142, **2000**

KELLER V., BERNHARDT P., GARIN F. - Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO₂, Pt/TiO₂ and WO₃/TiO₂ catalysts, Journal of Catalysis, 215, 1, 129-138, **2003**

KENNEDY J.C., DATYE A.K. - Photothermal heterogeneous oxidation of ethanol over Pt/TiO₂, Journal of Catalysis, 179, 375-389, **1998**

KIM S.B., HONG S.C. - Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst, Applied Catalysis B: Environmental, 35, 305-315, **2002**

KOZLOV D.V., PAUKSHTIS E.A., SAVINOV E.N. - The comparative studies of titanium dioxide in gas-phase ethanol photocatalytic oxidation by the FTIR in situ method, Applied Catalysis B: Environmental, 24, L7-L12, **2000**

KROUPA A., DEWULF J., VAN LANGENHOVE H., VIDEN I. - Breakthrough characteristics of volatile organic compounds in the -10 to +170 C temperature range on Tenax TA determined by microtrap technology, Journal of Chromatography A, 1038, 1-2, 215-223, **2004**

KUNII D., LEVENSPIEL O. – Fluidisation engineering, Butterworth-Heinemann, 2nd edition, **1990**

LANGMUIR I. – The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, Journal of the American Chemical Society, 40, 1361-1403, **1918**

LE CLOIREC P. - Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement, Tec&Doc Lavoisier, 734 p, **1998**

LE CLOIREC P. - Adsorption en traitement de l'air, Techniques de l'ingénieur, G1 770, 13 p, **2003**

LE CLOIREC P., FANLO J-L., GRACIAN C. - Traitement des odeurs : Procédés curatifs, Techniques de l'ingénieur, G2 971, 14 p, **2003**

LE CLOIREC P., GUERNION C., BENBARKA B., MARTIN G. – Modélisation et prévision de l'adsorption sur Charbon actif : Cas de l'adsorption superficielle de solutés aromatiques en réacteurs discontinus, Science de l'eau, 5, 259-272, **1986**

LE ROUX H., GLASSER L. – Transferable potentials for Ti-O system, Journal of Materials Chemistry, 7, 843-851, **1997**

LIM T.H., JEONG S.M., KIM S.D., GYENIS J. - Photocatalytic decomposition of NO by TiO₂ particles, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 134, 3, 209-217, **2000**

LORIMIER C. – Traitement combiné de composés organiques volatils et de particules sur médias fibreux : Application au traitement de l'air, Thèse de doctorat, Université de Nantes, **2005**

LU M.C., CHEN J.N., CHANG K.T. - Effect of adsorbents coated with titanium dioxide on the photocatalytic degradation of propoxur, *Chemosphere*, 38, 3, 617-627, **1999**

LUO Y., OLLIS D.F. – Heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene and toluene mixtures in air: Kinetic promotion and inhibition, time-dependent catalyst activity, *Journal of Catalysis*, 163, 1-11, **1996**

MARTIN G., LAFFORT P. - Odeurs et désodorisation dans l'Environnement, Tec&Doc Lavoisier, 448 p, **1991**

MARTOS P.A., PAWLISZYN J. – Calibration of solid phase microextraction for air analyses based on physical chemical properties of the coating, *Analytical Chemistry*, 69,2,206-215, **1997a**

MARTOS P.A., SARAULLO A., PAWLISZYN J. – Estimation of air/coating distribution coefficients for solid phase microextraction using retention indexes from linear temperature-programmed capillary gas chromatography. Application to the sampling and analysis of petroleum hydrocarbons in air, *Analytical Chemistry*, 69, 3, 402-408, **1997b**

MATSUBARA H., TAKADA M., KOYAMA S., HASHIMOTO K., FUJISHIMA A. - Photoactive TiO₂ containing paper: Preparation and its photocatalytic activity under weak UV light illumination, *Chemistry Letters*, 9, 767-768, **1995**

MENG Y., HUANG X., WU Y., WANG X., QIAN Y. – Kinetic study and modelling on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities, *Environmental Pollution*, 117, 307-313, **2002**

MILLS A., LE HUNTE S. - An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 1-35, **1997**

MUGGLI D.S., LARSON S.A., FALCONER J.L. - Photocatalytic oxidation of ethanol: Isotopic labeling and transient reaction, *Journal of Physical Chemistry*, 100, 15886-15889, **1996**

MUGGLI D.S., McCUE J.T., FALCONER J.L. - Mechanism of the photocatalytic oxidation of ethanol on TiO₂, *Journal of Catalysis*, 173, 470-483, **1998a**

MUGGLI D.S., LOWERY K.H., FALCONER J.L. - Identification of adsorbed species during steady-state photocatalytic oxidation of ethanol on TiO₂, *Journal of Catalysis*, 180, 111-122, **1998b**

NGUYEN DINH AN C. - Conception et réalisation d'un pilote pour le traitement photocatalytique d'effluent gazeux pollués en composés organiques volatils : Application à l'élimination du méthanol dans l'air, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, **2001**

NIMLOS M.R., WOLFRUM E.J., BREWER M.L., FENNELL J.A., BINTNER G. - Gas-phase heterogeneous photocatalytic oxidation of ethanol: Pathways and kinetic modeling, *Environ Sci Technol*, 30, 3102-3110, **1996**

NOGUSHI T., FUJISHIMA A., SAWUNYAMA P., HASHIMOTO K. - Photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde using TiO_2 film, *Environmental Science and Technology*, 32, 3831-3833, **1998**

OBEE T.N, BROWN R. - TiO_2 photocatalysis for indoor air applications: Effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-butadiene, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1223-1231, **1995**

OBUCHI E., SAKAMOTO T., NAKANO K., SHIRAISHI F. - Photocatalytic decomposition of acetaldehyde over $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst, *Chemical Engineering Science*, 54, 1525-1530, **1999**

OLLIS D.F. – Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water, *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Série IIc, Chimie*, 3, 405-411, **2000**

PAILLIER, A. – Limiter les pollutions olfactives, *La Lettre ADEME*, 104, **2005**

PERAL J., OLLIS D. - Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: Acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation, *Journal of Catalysis*, 136, 2, 554-565, **1992**

PERAL J., OLLIS D. - TiO_2 photocatalyst deactivation by gas-phase oxidation of heteroatom organics, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 115, 2, 347-354, **1997**

PETIT N., BOUZAZA A., WOLBERT D., PETIT D., DUSSAUD J. – Photocatalytic degradation of gaseous perchloroethylene in continuous flow reactors: Rate enhancement by chlorine radicals, *Catalysis Today*, Article in Press, **2007**

PIERA E., AYLLON J.A., DOMENECH X., PERAL J. – TiO_2 deactivation during gas-phase photocatalytic oxidation of ethanol, *Catalysis Today*, 76, 259-270, **2002**

PILLAI U.R., SAHLE-DEMESSIE E. - Selective Oxidation of Alcohols in Gas Phase Using Light-Activated Titanium Dioxide, *Journal of Catalysis*, 211, 2, 434-444, **2002**

POZZO R.L., BALTANAS M.A., CASSANO A.E. - Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art, *Catalysis Today*, 39, 3, 219-231, **1997**

RAILLARD C., HEQUET V., LE CLOIREC P., LEGRAND J. - Kinetic study of ketones photocatalytic oxidation in gas phase using TiO₂-containing paper: effect of water vapor, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163, 425-431, **2004**

RAILLARD C., HEQUET V., LE CLOIREC P., LEGRAND J. – TiO₂ coating types influencing the role of water vapor on the photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketone in the gas phase, *Applied Catalysis B: Environmental*, 59, 3-4, 213-220, **2005**

RAUPP G.B., DUMESIC J.A. - Adsorption of carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen, and water on titania surfaces with different oxidation states, *Journal of Physical Chemistry*, 89, 5240-5246, **1985**

ROGNON C., POURTIER L. - Les odeurs dans l'environnement, *Techniques de l'ingénieur*, G2 900, 11 p, **2000**

RUTHVEN D.M. – Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley & Sons, 433p, **1984**

SAKATA T., KAWAI T. - Heterogeneous photocatalytic production of hydrogen and methane from ethanol and water, *Chemical Physics Letters*, 80, 341-344, **1981**

SAUER M.L., OLLIS D.F. – Acetone oxidation in a photocatalytic monolith reactor, *Journal of catalysis*, 149, 81-91, **1994**

SAUER M.L., OLLIS D.F. – Photocatalyzed oxidation of ethanol and acetaldehyde in humidified air, *Journal of catalysis*, 158, 570-582, **1996**

SCACCHI G., BOUCHY M., FOUCAULT J.F., ZAHRAA O., Cinétique et catalyse, Tec&Doc, **1996**

SHENG P., COSTA C.A.V. - Modified linear driving force approximations for cyclic adsorption-desorption processes, *Chemical Engineering Science*, 52, 1493-1499, **1997**

SHIRAISHI F., YAMAGUCHI S., OHBUCHI Y. - A rapid treatment of formaldehyde in a highly tight room using a photocatalytic reactor combined with a continuous adsorption and desorption apparatus, *Chemical Engineering Science*, 58, 929-934, **2003**

SOLTYS N. – Procédés de traitement des COV ou composés organiques volatils, *Techniques de l'Ingénieur*, J3 928, 13p, **1998**

SOPYAN I., WATANABE M., MURASAWA S., HASHIMOTO K., FUJISHIMA A. - An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 98, 79-86, **1996**

- THEVENET F., GUAITELLA O., HERRMANN J.M., ROUSSEAU A., GUILLARD C.** - Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 61, 1-2, 58-68, **2005**
- TIEN C.** – Adsorption calculations and modeling, Butterworth-Heinemann, 244 p, **1994**
- TRAEGNER U.K., SUIDAN M.T.** – Evaluation of surface and film diffusion coefficients for carbon adsorption, *Water Research*, 23, 3, 267-273, **1989**
- TRILLAS M., PERAL J.C., DOMKNECH X.** – Redox photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO_2 , *Applied Catalysis B: Environmental*, 5, 377-387, **1995**
- TSAI W.T., CHANG C.Y., HO C.Y., CHEN L.Y.** – Adsorption properties and breakthrough model of 1,1-dichloro-1-fluoroethane on activated carbons, *Journal of Hazardous Materials*, 69, 53-66, **1999**
- VALLET C., BOUZAZA A., LAPLANCHE A., MONNET C., DUSSAUD J.** – Dégradation photocatalytique de l'acide butyrique en phase gazeuse : Etude cinétique en réacteur continu, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 92, **2005**
- VALLET C.** – Dégradation photocatalytique de composés odorants en phase gazeuse : Application aux effluents d'élevage porcin, Thèse de doctorat, Université Rennes I, **2006**
- VILLERMAUX J.** – Génie de la réaction chimique : Conception et fonctionnement des réacteurs, Tec&Doc Lavoisier, 448 p., **1993**
- VORONTSOV A.V., KURKIN E.N., SAVINOV E.N.** - Study of TiO_2 Deactivation during Gaseous Acetone Photocatalytic Oxidation, *Journal of Catalysis*, 186, 2, 318-324, **1999**
- WANG K.H., TSAI H.H., HSEIH Y.H.** - The kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO_2 supported on glass bead, *Applied Catalysis B: Environmental*, 17, 4, 313-320, **1998**
- WIDEQVIST U., VESELY V., JOHANSSON C., POTTER A., BRORSTROM-LUNDEN E., SJOBERG K., JONSSON T.** - Comparison of measurement methods for benzene and toluene, *Atmospheric Environment*, 37, 14, 1963-1973, **2003**
- WU C.Y., CHUNG T.W., YANG T.C.K., CHEN M.T.** - Dynamic determination of the concentration of volatile alcohols in a fixed bed of zeolite 13X by FT-IR, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 893-898, **2006**
- YONEYAMA H., TORIMOTO T.** - Titanium dioxide/adsorbent hybrid photocatalysts for photodestruction of organic substances of dilute concentrations, *Catalysis Today*, 58, 2-3, 133-140, **2000**

YOON Y.H., NELSON J.H. – Application of adsorption kinetics: I. A theoretical model for respirator cartridge service life, American Industrial Hygiene Association Journal, 45, 509-516, **1984**

YOON Y.H., NELSON J.H. – A theoretical study of the effect of humidity on respirator cartridge service life, American Industrial Hygiene Association Journal, 49, 325-332, **1988**

YOON Y.H., NELSON J.H. – Effect of humidity and contaminant concentration on respirator cartridge breakthrough, American Industrial Hygiene Association Journal, 51, 202-209, **1990**

YOON Y.H., NELSON J.H. – Breakthrough time and adsorption capacity of respirator cartridges, American Industrial Hygiene Association Journal, 53, 303-316, **1992**

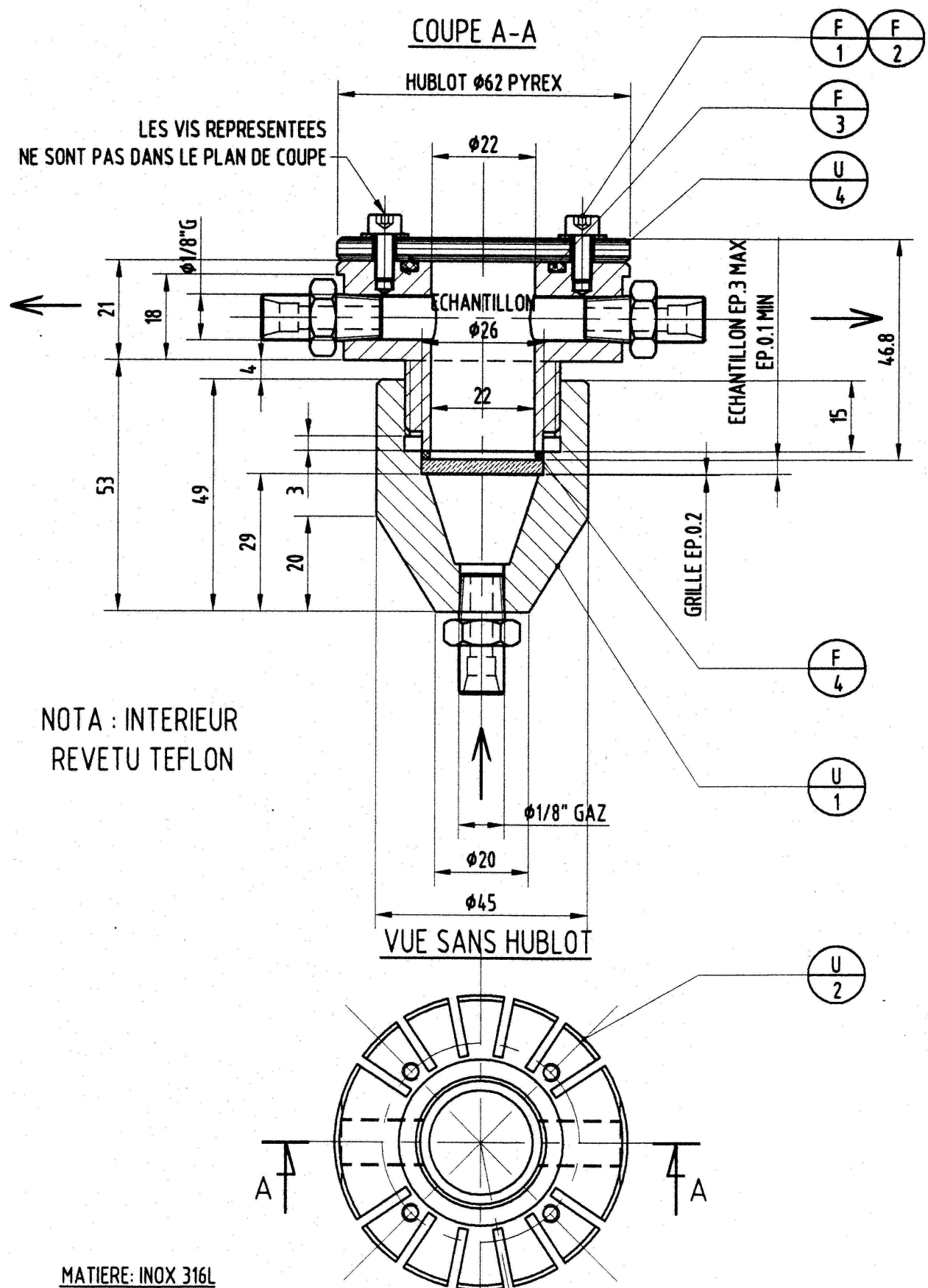
YU K.P., LEE G.W.M., HUANG W.M., WU C, YANG S. – The correlation between photocatalytic oxidation performance and chemical/physical properties of indoor volatile organics compounds, Atmospheric environment, 40, 375-385, **2006**

ZHAO J., YANG X. - Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review, Building and Environment, 38, 645-654, **2003**

ZORN M.E., TOMPKINS D.T., ZELTNER W.A., ANDERSON M.A. - Photocatalytic oxidation of acetone vapor on TiO₂/ZrO₂ thin films, Applied Catalysis B: Environmental, 23, 1-8, **1999**

ZHANG L., ANDERSON W.A., SAWELL S., MORALEJO C. - Mechanistic analysis on the influence of humidity on photocatalytic decomposition of gas-phase chlorobenzene, Chemosphere, 68, 546-553, **2007**

Annexe 1 : Plan du photoréacteur



Annexe 2 : Plan d'expériences

Les plans d'expériences permettent une évaluation quantitative des effets de différentes variables expérimentales sur une réponse d'intérêt tout en minimisant le nombre de manipulation vis-à-vis de l'information désirée. L'utilisation d'un plan complet dit à surface de réponse ouvre des voies intéressantes dans l'évaluation des interactions entre les variables et la construction d'un modèle statistique empirique décrivant au mieux la réponse sans toutefois expliquer le phénomène.

Le choix de niveaux pour les différents paramètres (concentration en ester et humidité relative) a permis de mettre en place une exploitation par plan d'expérience à l'aide du logiciel DesignExpert. Un plan factoriel complet à 2 facteurs à 3 niveaux chacun a donc été mis en place. Il est réalisé à l'aide de 9 expérimentations (Figure 0.1) dont une qui doit être répétée au 3 moins fois afin de déterminer l'erreur expérimentale.

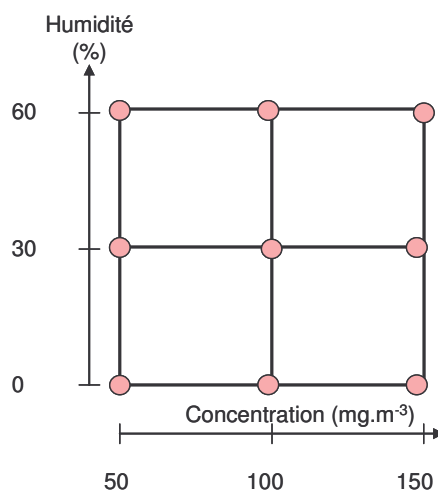


Figure 0.1 : Représentation graphique du plan d'expériences sur l'hexanoate d'éthyle

Ainsi, il est possible de décrire une réponse Y en fonction des paramètres P à l'aide d'une relation mathématique. Cependant, cette dernière ne possède aucun caractère physique.

$$Y = a_0 + \sum_i a_i P_i + \sum_i \sum_k a_{ik} P_i P_k + \sum_i a_{ii} P_i^2 \quad \text{Eq. 0.1}$$

Où $i \neq j$

Le coefficient a_0 correspond à la moyenne au centre du domaine et les autres coefficients correspondent à l'influence du facteur P ou de leur interaction PP ou leur effet quadratique P^2 .

Annexe 3 : Fiche sécurité de l'hexanoate d'éthyle



FICHE TECHNIQUE

NATURAMOLE Z.A. du Villaret 38350 SUSVILLE TEL : 04 76 30 19 02 FAX : 04 76 30 82 05 Mail : contact@naturamole.com	Date d'application : 13/8/2003 Modification : a Personne à contacter : Mr J. MEURISSE Directeur Commercial Jacques.meurisse@naturamole.com
--	---

Identification du produit :

Nom commercial : Ethyl Hexanoate
Qualité : **naturelle** conforme à la directive européenne N°88 / 388
Nom technique / synonymes : Ethyl Caproate
Formule chimique : $C_8H_{16}O_2$
Type de produit : Molécule aromatique ☒ Acide ☐ Alcool ☐ Autres ☐
Codes administratifs :
FEMA : 2439
CAS : 123-66-0
EINECS : 203-761-9
FDA : 172.515
CEE / CoE : 310

Propriétés physiques et chimiques :

FW : **144.21 g/mol** Aspect : **Liquide incolore**
Densité : **0.8665 / 25°C** Pureté :
Point de fusion Point d'ébullition : **266°C / 760mmHg**
Point d'éclair : **102 °C** Indice de réfraction ($[n]_D$) : **1.406-1.409 / 20°**
Solubilité : **Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool**
Autres : **Tenir les emballages hermétiquement clos, conserver dans l'emballage d'origine**
Eviter le contact avec les agents oxydants forts

Risques :

Xi : Irritant
R 10: Inflammable
R 36 / 37 / 38 : Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau
S 16 : Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles. Ne pas fumer
S 26 : En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste
S 36 / 37 / 39 : Porter un vêtement de protection, des gants et un appareil de protection des yeux / du visage

Moyens d'extinction :

Mousse, produits extincteurs en poudre, dioxyde de carbone, eau pulvérisée

Informations complémentaires :

Si un feu se déclare au voisinage du produit, refroidir d'urgence les récipients par vaporisation d'eau

PRECAUTIONS D'EMPLOI

Stockage :

Stocker dans des conteneurs fermés, à l'abri de sources de chaleur, en évitant les trop grandes différences de température.

Manipulation :

Le port de lunette et de vêtements spéciaux peuvent être indiqués
Tenir le produit loin de toute source de nourriture ou boisson
Interdire de fumer dans les endroits d'utilisation
Maintenir à distance des sources de chaleur
Eviter les charges électrostatiques
Se débarrasser par incinération des papiers, torchons, éponges...
Une bonne aération des locaux est souhaitable

Lutte contre l'incendie :

Utiliser des extincteurs à gaz carbonique, poudre ou liquide spéciaux mais JAMAIS D'EAU. Eviter de respirer les vapeurs et fumées

Rejet des produits :

Eviter le tout à l'égout

Traitements d'urgences :

En cas de contact avec la peau : se laver au savon, changer de vêtements si nécessaire. Si un problème persiste consulter un médecin

En cas de contact avec les yeux : laver abondamment à l'eau pendant 10 minutes. Si un problème persiste consulter un médecin

En cas d'ingestion : consulter un médecin immédiatement

DONNEES DE RISQUE ET SECURITE

Symboles de danger

T : Toxique
Xn : Nocif
Xi : Irritant
N : Dangereux pour l'environnement
C : Corrosif
F Inflammable

Données de sécurité

• R : Risques particuliers

R 10: Inflammable
R 11: Facilement inflammable
R 12 : Extrêmement inflammable
R 20 : Nocif par inhalation
R 22: Nocif en cas d'ingestion
R 24 : Toxique par contact avec la peau
R 36 : Irritant pour les yeux
R 38: Irritant pour la peau
R 66 : Une exposition répétée pourrait assécher la peau ou la crevasser
R 67: Les vapeurs peuvent entraîner une somnolence et des étourdissements
R 20 / 22 : Nocif par inhalation et ingestion
R 36 / 37 : Irritant pour les yeux et les voies respiratoires
R 36 / 38 : Irritant pour les yeux et la peau
R 36 / 37 / 38 : Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau
R 52 / 53 : Nocif pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement

• S : Conseils de prudence

S 9 : Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé
S 16 : Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles. Ne pas fumer
S 23 : Ne pas respirer les gaz / vapeurs / fumées / aérosols
S 24 : Eviter le contact avec la peau
S 25 : Eviter le contact avec les yeux
S 26 : En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste
S 27 : Enlever immédiatement tout vêtement souillé ou éclaboussé.
S 29 : Ne pas jeter les résidus à l'égout
S 33 : Eviter l'accumulation de charges électrostatiques
S 36 : Porter un vêtement de protection approprié
S 37 : Porter des gants appropriés
S 43 : En cas d'incendie, ne jamais utiliser d'eau
S 45 : En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (apporter l'étiquette)
S 28A : Après contact avec la peau se laver immédiatement à grande eau
S 24 / 25 : Eviter le contact avec la peau et les yeux
S 37 / 39 : Porter des gants appropriés et un appareil de protection des yeux / du visage
S 36 / 37 / 39 : Porter un vêtement de protection, des gants et un appareil de protection des yeux / du visage

Annexe 4 : Fiche sécurité de l'éthanol



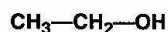
FICHE TOXICOLOGIQUE N° 48

FT 48

Edition 1997*

Ethanol

Note établie par les services techniques et médicaux de l'INRS



Numéro CAS

N° 64-17-5

Numéros CE

Index N° 603-002-00-5

EINECS N° 200-578-6

Synonyme

Alcool éthylique

CARACTERISTIQUES

Utilisation [1 à 4]

– Matière première pour la fabrication de l'aldéhyde acétique et de nombreux dérivés éthyliques : acrylate, acétate, amines, éthers-oxydes, éthers de glycol...

– Intermédiaire en synthèse organique, notamment pour la fabrication de produits pharmaceutiques.

– Solvant dans l'industrie des peintures, vernis, encres, matières plastiques, adhésifs, explosifs, parfums, cosmétiques et produits pharmaceutiques.

– Constituant d'antigels ou de carburants spéciaux.

Propriétés physiques [1 à 6]

L'éthanol est un liquide mobile, incolore, volatil et hygroscopique. Quand il est pur, son odeur est plutôt agréable et son seuil de détection olfactive se situe, selon les expérimentateurs, entre 10 et 350 ppm.

L'éthanol est miscible à l'eau, le mélange se faisant avec dégagement de chaleur et contraction. Il donne avec l'eau un azeotrope contenant 4,4 % d'eau, dont le point d'ébullition (78,2 °C) n'est que très légèrement inférieur à celui de l'alcool pur.

L'éthanol est également miscible aux alcools, à l'oxyde de diéthyle et à la plupart des solvants organiques. En outre, c'est un bon solvant des graisses et de nombreuses matières plastiques.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire : 46,07

Point de fusion : - 114 °C

Point d'ébullition : 78,5 °C à pression atmosphérique

Densité (D_4^{20}) : 0,789

Densité de vapeur (air = 1) : 1,59

Tensions de vapeur :

5,85 kPa à 20 °C

13,3 kPa à 34,9 °C

53,3 kPa à 63,5 °C

Points d'éclair :

12,8 °C en coupelle fermée

16 °C en coupelle ouverte

Limites d'explosivité en volume % dans l'air :

limite inférieure : 3,3

limite supérieure : 19

Température d'auto-inflammation : 363 °C à 425 °C

Indice d'évaporation (oxyde de diéthyle = 1) : 8,3

Les produits techniques courants contiennent environ 95 % d'éthanol.

L'éthanol dénaturé, que l'on trouve également dans le commerce sous le nom d'alcool à brûler, est de l'éthanol dans lequel on a dissous divers produits pour le rendre impropre à la consommation.

En France, l'alcool dénaturé par le procédé général doit contenir 3,5 % de méthylène-Régie (mélange complexe qui donne un goût et une odeur désagréables, obtenu par carbonisation du bois et contenant environ 65 % de méthanol, des cétones et des impuretés pyrogénées) et 1% de 2-propanol. Des procédés spéciaux de dénaturation peuvent être autorisés pour des usages particuliers.

Propriétés chimiques [1, 7]

Dans les conditions normales d'emploi, l'éthanol est un produit chimiquement stable. Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réactions d'oxydation, de déshydrogénation, de déshydratation et d'estérification).

Une oxydation brutale (par exemple combustion) le transforme en dioxyde de carbone et eau. L'oxydation ménagée conduit principalement à l'aldéhyde et à l'acide acétiques et, selon les conditions, à divers composés tels que l'aldéhyde formique, le glyoxal et des acétals.



F - Facilement inflammable

ETHANOL

R 11 – Facilement inflammable.
S 7 – Conserver le récipient bien fermé.
S 16 – Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles – Ne pas fumer.
200-578-6 – Etiquetage CE.

L'oxydation en aldéhyde acétique est déjà réalisée par l'oxygène de l'air à température ordinaire, mais avec une extrême lenteur.

L'éthanol peut réagir vivement avec les oxydants puissants tels que les mélanges nitro-chromiques ou sulfo-chromiques, l'acide nitrique, les perchlorates, les peroxydes et, d'une manière générale, tous les composés organiques ou minéraux riches en oxygène et instables.

La réaction avec les métaux alcalins donne un éthylate avec dégagement d'hydrogène et peut être brutale. La plupart des autres métaux sont insensibles à l'éthanol, à l'exception de l'aluminium et du magnésium.

En présence de nitrate d'argent ou de mercure, l'éthanol donne les fulminates des métaux correspondants qui sont des composés explosifs.

Réceptacles de stockage

Le stockage de l'éthanol s'effectue généralement dans des réceptacles en acier. Pour des conditions particulières de stockage, des réceptacles métalliques recouverts de résines phénoliques sont utilisés. L'aluminium et certaines matières plastiques sont à éviter.

Le verre est également utilisable pour de petites quantités ; dans ce cas, les réceptacles seront protégés par une enveloppe métallique plus résistante, convenablement ajustée.

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

– Appareils à réponse instantanée : appareil Draeger équipé du tube réactif alcool 100/a ; pompe Gastec équipée du tube 112 ou 112 L ; toximètre MSA équipé du tube PR 839 (les tubes colorimétriques ne sont pas sélectifs : tous les alcools et d'autres solvants réagissent également).

– Prélèvement sur charbon actif, désorption avec le sulfure de carbone additionné de 1 % de 2-butanol, puis analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme [9].

– Prélèvement sur gel de silice, désorption à l'eau, puis analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme [10].

RISQUES

Risques d'incendie [1 à 4, 8]

L'éthanol est un liquide facilement inflammable (point d'éclair : 12,8 °C en coupelle fermée) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air (dans les limites de 3,3 à 19 % en volume). Les solutions aqueuses peuvent aussi s'enflammer aisément (point d'éclair d'une solution à 10 % : 49 °C).

D'autre part, les oxydants puissants peuvent réagir vivement avec l'éthanol.

Les feux d'éthanol se caractérisent par des flammes importantes peu éclairantes, un faible dégagement de fumées et un rayonnement thermique intense.

Les agents d'extinction préconisés sont les suivants : mousses spéciales pour liquides polaires, poudres, dioxyde de carbone. En général, l'eau n'est pas recommandée car elle peut favoriser la propagation de l'incendie. On pourra toutefois l'utiliser sous forme pulvérisée pour éteindre un feu peu important ou pour refroidir les récipients exposés au feu et disperser les vapeurs.

Pathologie - Toxicologie

Toxicité expérimentale

Aiguë [11 à 15]

Pour les diverses espèces étudiées (souris, rats, cobayes, lapins, chiens), les DL 50 par voie orale sont comprises entre 5 et 10 g/kg et les CL 50 par inhalation sont voisines de 20 000 à 30 000 ppm pour des expositions de 4 à 8 heures. Par voie percutanée, la dose létale minimale chez le rat est de 20 g/kg.

Quelles que soient la voie d'administration et l'espèce considérées, les symptômes observés sont très semblables à ceux que l'on connaît chez l'homme. Ce sont essentiellement ceux d'une excitation puis d'une dépression du système nerveux central : ataxie, prostration, somnolence, paralysie et dyspnée. La mort survient par défaillance respiratoire ou circulatoire après baisse progressive de la tension artérielle. Dans le cas de l'inhalation, on note en plus une irritation des muqueuses respiratoires.

L'examen anatomo-pathologique révèle des lésions hépatiques : œdème des cellules périphériques des lobules, accumulation de lipides et notamment de triglycérides.

Localement, l'éthanol n'a pas d'effet irritant appréciable sur la peau du lapin, sauf si l'on prolonge le contact 24 heures sous pansement occlusif.

Sur l'œil du lapin, l'irritation peut être sévère si le produit est utilisé pur et si le contact est prolongé (opacification de la cornée, nécrose de la conjonctive et destruction de l'épithélium et de l'endothélium cornéens). Avec une goutte de solution à 50 % dans l'eau, la réaction est modérée et les lésions réversibles. L'irrigation de la surface oculaire pendant plusieurs minutes avec une solution à 10 % n'entraîne pas de troubles sérieux [16].

Chronique [11 à 13]

Chez le rat, l'administration pendant 12 semaines d'éthanol dans l'eau de boisson à la concentration de 15 % provoque un ralentissement de la croissance pondérale et une stéatose hépatique. Cette même stéatose peut se retrouver par administration pendant 14 semaines d'un régime dans lequel l'éthanol représente 33 % de l'apport calorique. Chez le singe, recevant pendant 3 mois un régime riche en éthanol (40 % de l'apport calorique), la stéatose hépatique se double d'une stéa-

tose du myocarde ; l'accumulation graisseuse porte à la fois sur les triglycérides, les phospholipides et le cholestérol. En ce qui concerne les effets neurologiques du produit, on note chez les animaux le développement d'une certaine tolérance : pour un taux d'alcoolémie donné, la coordination neuro-musculaire est meilleure chez les animaux ingérant régulièrement de l'éthanol que chez les animaux le consommant pour la première fois. Il y a tolérance croisée avec d'autres alcools (1- ou 2-propanol, 1- ou 2-butanol).

Chez les rats, cobayes, lapins, chiens et singes exposés en continu à 46 ppm d'éthanol pendant 90 jours, comme chez les cobayes exposés 4 heures/jour, 6 jours/semaine, pendant 10 semaines à 3 000 ppm, on n'observe aucune atteinte particulière clinique, biologique ou histologique. Dans des expérimentations très anciennes réalisées à forte concentration, on a signalé des atteintes hépatiques sévères (stéatose, cirrhose, infiltrations péri-vasculaires hémorragiques). Les effets sur le comportement disparaissent chez le rat après 8 jours d'exposition, 4 heures/jour à 24 000 ppm.

L'application quotidienne sur la peau du rat de 10 gouttes d'une solution d'éthanol à 50 % dans l'eau, pendant 187 jours, n'entraîne qu'une irritation temporaire.

Génotoxicité [11, 14]

Sans activité sur *Salmonella typhimurium*, l'éthanol produit, sans activation métabolique, des mutations ponctuelles sur *Escherichia coli*, sur *Saccharomyces cerevisiae* et sur *Aspergillus nidulans* ; sur ce dernier organisme, il favorise également des recombinaisons mitotiques.

In vitro, il entraîne une augmentation de la fréquence des aberrations chromosomiques et des échanges de chromatides sœurs dans des cultures de cellules ovariennes de hamster ou de lymphocytes et de fibroblastes humains.

In vivo, chez la souris, il détermine des mutations létales dominantes (chez les mâles) et la formation de micronoyaux dans les érythrocytes de la moelle osseuse.

Effets sur la reproduction [11, 14]

De très nombreuses expérimentations ont été consacrées à l'étude des effets de l'éthanol sur la reproduction. Elles ont porté sur un grand nombre d'espèces (souris, rats, hamsters, cobayes, lapins, chats, chiens, porcs et singes) et ont utilisé différentes voies d'administration (orale, respiratoire, intraveineuse, intrapéritonéale, intratesticulaire et intra-utérine).

Il ressort, de façon concordante, de toutes ces études que l'éthanol peut exercer des effets sur la fertilité des mâles (action sur la spermatogénèse) et des femelles (perturbation du cycle menstruel, mortalité post-implantation), sur le développement embryonnaire et fœtal et sur les nouveaux-nés (défauts de viabilité, retards de croissance, anomalies de développement).

Toutefois, ces effets ne sont généralement mis en évidence qu'à fortes doses ; ainsi, chez le rat, ces effets s'observent :

– par voie orale : par administration d'éthanol dans l'eau de boisson à des concen-

trations de 15 à 30 % ou par administration de doses quotidiennes voisines de 4 g/kg ;
– par inhalation : par exposition quotidienne de 7 heures à 20 000 ppm.

Toxicocinétique - Métabolisme - Mécanisme d'action toxique [11 à 13, 17]

Chez l'homme, l'éthanol est facilement absorbé par ingestion et par inhalation ; on considère en général que l'absorption percutanée est au contraire très faible. Après une ingestion unique, l'alcoolémie est maximale après 1 heure si l'alcool a été ingéré sans nourriture, après 2 heures autrement ; la vitesse d'absorption varie aussi en fonction des individus, de la vitesse d'ingestion et de la concentration de la solution ingérée : elle est maximale pour les concentrations comprises entre 10 % et 30 %. Chez des volontaires inhalant des concentrations de 5 800 à 10 000 ppm, le taux de rétention pulmonaire a été trouvé égal à 62 %, indépendamment de la concentration et de la vitesse de ventilation.

L'éthanol absorbé diffuse rapidement et presque uniformément dans tout l'organisme en raison de sa grande solubilité dans l'eau. La concentration est maximale dans le liquide céphalo-rachidien et l'urine où elle atteint 1,3 fois la concentration plasmatique, elle-même légèrement supérieure (1,1 fois) à la concentration moyenne dans les organes.

La métabolisation de l'éthanol comporte essentiellement une oxydation complète en dioxyde de carbone et eau qui se déroule en 3 étapes. La première qui mène à l'aldéhyde acétique se fait en majeure partie (80-90 %) dans le foie sous l'action de l'alcool-déshydrogénase ; cette oxydation est beaucoup plus rapide que celle du méthanol. Le système catalase-peroxydase intervient également à ce stade mais son efficacité est limitée par la lenteur de formation du peroxyde d'hydrogène. La deuxième étape, menant à l'acide acétique, est sous la dépendance de l'aldéhyde-déshydrogénase présente dans le foie (90 %) et dans le rein (10 %). L'activité aldéhyde-déshydrogénase du foie étant supérieure à son activité alcool-déshydrogénase, il n'y a jamais, dans les conditions normales, d'accumulation d'aldéhyde acétique ; une telle accumulation ne se produit qu'en présence d'un inhibiteur spécifique de l'aldéhyde-déshydrogénase (disulfirame par exemple). La troisième étape a lieu dans l'ensemble de l'organisme : 25 % dans le foie, 75 % dans les tissus extra-hépatiques.

Au total, la vitesse de métabolisation varie largement selon les individus ; une valeur moyenne déterminée par des essais sur volontaires se situe vers 100 mg/kg par heure ; la clairance plasmatique serait voisine de 220 ml/h par heure. Pour un sujet inhalant des vapeurs d'éthanol tout en accomplissant un travail de force (vitesse de ventilation = 30 l/min), l'équilibre vitesse d'absorption = vitesse de métabolisation assurant la stabilité de l'alcoolémie serait atteint pour une concentration de 3 500 ppm ; après 6 heures d'exposition à 8 500 ppm, l'alcoolémie maximale retrouvée chez de tels sujets est de 470 mg/l.

En dehors de ce processus de détoxication oxydante, une faible partie de l'éthanol

absorbé (5 à 10 %) est éliminée sous forme inchangée dans l'air expiré et dans l'urine.

Les effets neuropsychiques aigus et subaigus de l'éthanol sont dus à l'action directe mais non spécifique de l'alcool sur le parenchyme cérébral : fixé dans les zones corticales, il inhibe le fonctionnement des transmissions synaptiques et déprime ainsi le système nerveux central avec une action principalement analgésique et anesthésique.

Le mécanisme des effets sur le métabolisme des lipides est plus complexe. L'accumulation des graisses dans le foie semble en effet résulter :

- d'une augmentation de la synthèse des triglycérides dans le foie lui-même ;
- d'une augmentation de l'incorporation de glycérol dans la phosphatidylcholine avec déficit relatif de choline ;
- d'une libération de catécholamines qui accélèrent la mobilisation des dépôts graisseux ;
- d'une diminution de la vitesse d'oxydation des acides gras.

Toxicité sur l'homme

Aiguë [11 à 13, 15, 17, 18]

Les manifestations observées en cas d'intoxication aiguë par ingestion sont bien connues : elles sont essentiellement neuropsychiques (excitation intellectuelle et psychique, puis ivresse caractérisée avec incoordination motrice du type cérébelleux, puis coma plus ou moins profond avec menace du pronostic vital par paralysie des centres respiratoires) et ont pu être reliées de façon assez précise au taux d'alcoolémie.

Il convient toutefois de signaler que l'alcool industriel présente des dangers particuliers dus notamment aux additifs de dénaturation, et surtout à sa concentration, les produits à plus de 70 % d'éthanol risquant d'entraîner des lésions gastriques sérieuses.

En cas d'inhalation de vapeurs d'éthanol, les risques d'intoxication graves sont faibles car les effets anesthésiques se situent à un niveau de concentration où l'irritation provoquée est intolérable. Les essais réalisés sur volontaires ont permis de préciser les niveaux d'action suivants :

- 1 380 ppm : après 30 minutes d'exposition, céphalée suivie d'un léger engourdissement ;
- 5 000 ppm : irritation immédiate des yeux et des voies aériennes supérieures (toux) disparaissant en 5 à 10 minutes ; odeur presque intolérable initialement mais acclimatation rapide ; très vite, céphalée, tension intra-oculaire, sensation de chaleur ; après 1 heure, engourdissement marqué ;
- 9 000 ppm : en plus des symptômes ci-dessus, fatigue et somnolence après 30 minutes ;
- 20 000 ppm : larmolement permanent, toux irrépressible, suffocation ; cette concentration n'est tolérable que pour de très courtes périodes.

Tous ces effets sont transitoires et disparaissent très vite après la fin de l'exposition.

En cas d'expositions répétées – ou chez les sujets ingérant régulièrement de l'éthanol – un certain degré de tolérance apparaît : pour une même concentration atmosphérique, les symptômes sont moins sévères et le temps nécessaire pour les faire apparaître est plus long.

La projection de liquide pur dans l'œil provoque immédiatement une douleur cuisante, un larmolement, des lésions de l'épithélium cornéen et une hyperémie de la conjonctive ; la sensation de corps étranger peut durer 1 jour ou 2 mais, en général, la cicatrisation est spontanée, rapide et complète [16].

Chronique [11 à 13, 17, 18]

Les effets chroniques de l'éthylisme par ingestion avec ses retentissements neuropsychiques (polynévrite, atrophie cérébelleuse, troubles de la mémoire), digestifs (stéatose et cirrhose hépatiques, gastrite chronique, pancréatite), cardio-vasculaires (myocardiopathie, hypertension artérielle) et hématologiques sont rappelés ici pour mémoire. En milieu industriel, cet éthyisme chronique doit retenir l'attention, d'une part, en raison des risques d'accidents liés aux troubles de vigilance et, d'autre part, en raison d'interactions possibles avec les effets toxiques d'autres produits chimiques (notamment synergie avec les effets hépatotoxiques des solvants chlorés, interaction avec les amides, oximes, thiurames et carbonates inhibiteurs d'aldéhyde-déshydrogénase) [19].

Dans le cas d'inhalations répétées de vapeurs d'éthanol, des irritations des yeux et des voies aériennes supérieures, des céphalées, de la fatigue, une diminution des capacités de concentration et de vigilance ont été rapportées. Mais, en dépit de rares observations anciennes non confirmées, il n'est pas établi que cette inhalation chronique puisse avoir – notamment au niveau du foie et du myocarde – des répercussions semblables à celles d'ingestions excessives répétées. Toutefois, une étude, portant sur 1 282 travailleurs de l'industrie du caoutchouc et des pneumatiques et comportant un suivi de 15 ans, a conclu à une association significative, chez les sujets de plus de 50 ans, entre exposition à l'éthanol et mortalité par cardiopathie ischémique [20].

Localement la répétition d'un contact cutané peut entraîner un érythème.

Cancérogénèse - Effets sur la reproduction [11, 14, 17]

De nombreuses études prospectives, rétrospectives ou de corrélation indiquent que l'ingestion prolongée de quantités importantes d'éthanol accroît, conjointement avec le tabagisme, la fréquence des cancers du pharynx, du larynx et de l'œsophage ; ce facteur de risque est retrouvé également dans les cancers du foie et du pancréas. Le mécanisme de cancérisation n'est pas connu mais il est vraisemblablement multifactoriel (irritation locale, diminution de la résistance par déséquilibre nutritionnel, perturbation des fonctions de détoxication par suite de lésions hépatiques...). Il n'existe pas de données suggérant un rôle possible de l'inhalation de vapeurs dans le domaine de la cancérogénèse.

Il en est de même dans le domaine de la reproduction : on a observé des anomalies

(valeurs anormales du score d'Apgar et d'autres mesures néonatales, alcoolodépendance) chez des nouveau-nés de femmes ayant reçu de l'éthanol au cours de leur grossesse par ingestion ou par injection intraveineuse, mais on ne dispose d'aucune donnée correspondant à des inhalations de vapeurs.

Valeurs limites d'exposition

En France, le ministère du Travail a fixé pour l'éthanol la valeur limite d'exposition (VLE) et la valeur limite de moyenne d'exposition (VME) indicatives qui peuvent être admises dans l'air des locaux de travail. Ces valeurs correspondent à des concentrations respectives de 5 000 ppm, soit 9 500 mg/m³ et de 1 000 ppm, soit 1 900 mg/m³.

REGLEMENTATION (*)

Hygiène et sécurité du travail

1° Règles générales de prévention des risques chimiques

– Articles R. 231-54 à R. 231-54-8 du Code du travail.

2° Aération et assainissement des locaux

– Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.

– Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au J.O.).

– Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (J.O. du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (J.O. du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3° Prévention des incendies

– Articles R. 232-12 à R. 232-12-22 du Code du travail.

– Décret du 14 novembre 1988 (J.O. du 24 novembre 1988), section V, articles 43 et 44 (installations électriques) et arrêtés d'application.

– Décret du 17 juillet 1978 modifié et arrêtés d'application relatifs au matériel électrique utilisable dans les atmosphères explosives.

4° Valeurs limites d'exposition

– Circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parue au J.O.).

5° Maladies de caractère professionnel

– Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la Sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

(*) Il existe une réglementation économique et fiscale de l'éthanol qu'il est impossible de traiter dans le cadre de cette fiche ; à ce sujet, s'adresser à la Direction générale des impôts au ministère des Finances et des Affaires économiques.

6° Maladies professionnelles

– Article L. 461-4 du Code de la Sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspection du travail ; tableau n° 84.

7° Classification et étiquetage

a) de l'éthanol pur :

• arrêté du 20 avril 1994 (J.O. du 8 mai 1994) qui prévoit la classification suivante :

Facilement inflammable R 11

b) des préparations contenant de l'éthanol :

• arrêté du 21 février 1990 modifié (J.O. du 24 mars 1990).

8° Entreprises extérieures

– Arrêté du 19 mars 1993 (J.O. du 27 mars 1993) fixant en application de l'article R. 237-8 du Code du travail la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, Imprimerie des Journaux officiels, brochures n° 1001 :

– n° 1431, fabrication ;

– n° 1433, installations de mélange ou d'emploi ;

– arrêté du 31 mars 1980 portant réglementation des installations électriques des établissements susceptibles de présenter des risques d'explosion ;

– arrêtés du 10 juillet 1990 et du 1^{er} mars 1993 modifiés relatifs aux rejets.

Protection de la population

Décret du 29 décembre 1988 relatif à certaines substances et préparations dangereuses (J.O. du 31 décembre 1988) et circulaire du 2 septembre 1990 (J.O. du 13 octobre 1990) :

– étiquetage (cf. 7°).

Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

1° Transport par route et chemin de fer

– Transport national, ADR et RID : cette substance doit être déclarée sous l'une des deux rubriques suivantes :

1170-Ethanol et solutions aqueuses contenant plus de 70 % d'alcool en volume

• Classe : 3 • Code danger : 33
• Chiffre/lettre : 3^b • Code matière : 1170
• Etiquette : 3

1170-Ethanol en solution contenant entre 24 % et 70 % en volume d'alcool

• Classe : 3 • Code danger : 30
• Chiffre/lettre : 31^c • Code matière : 1170
• Etiquette : 3

2° Transport par air

– IATA.

3° Transport par mer

– IMDG.

RECOMMANDATIONS

En raison notamment de l'inflammabilité de l'éthanol, des mesures de prévention et de protection s'imposent lors de son stockage et de son utilisation.

I. Au point de vue technique [1 à 4]

Stockage

• Stocker l'éthanol à l'air libre ou dans des locaux spéciaux, frais, munis d'une ventilation, à l'abri de toute source d'ignition ou de chaleur (rayons solaires, flammes, étincelles...) et à l'écart des produits oxydants. Le sol des locaux sera incombustible, imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel, le liquide ne puisse se répandre au dehors.

• Le matériel électrique, y compris l'éclairage, sera conforme à la réglementation en vigueur.

• Prévenir toute accumulation d'électricité statique.

• Il sera interdit de fumer.

• Les récipients seront soigneusement fermés et étiquetés. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux locaux où est manipulé l'éthanol. En outre :

• Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.

• Eviter l'inhalation de vapeurs. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration des vapeurs à leur source d'émission, ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certains travaux de courte durée, à caractère exceptionnel, ou pour des interventions d'urgence.

• Contrôler fréquemment et régulièrement la teneur de l'atmosphère en éthanol.

• Eviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants (par exemple en polychloroprène, caoutchouc naturel, nitrile ou butyle) et des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.

• Entreposer dans les locaux de travail des quantités relativement faibles de produit et, de toute manière, ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.

• Interdire l'emploi d'air ou d'oxygène comprimés pour effectuer le transvasement ou la circulation du produit.

- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu de l'éthanol sans prendre les précautions d'usage [21].
- Eviter les rejets d'éthanol à l'égout.
- En cas de fuite ou de déversement accidentel, récupérer le produit en l'épongeant avec un matériau absorbant non combustible, puis laver à grande eau la surface ayant été souillée. Si le déversement est important, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection.
- Conserver les déchets imprégnés de solvant dans des récipients clos, spécialement prévus à cet effet. L'éthanol peut être régénéré ou détruit par incinération. Dans tous les cas, traiter les déchets dans les conditions autorisées par la réglementation (traitement dans l'entreprise ou dans un centre spécialisé).

II. Au point de vue médical

- A l'embauchage, rechercher plus particulièrement des signes d'atteinte neurologique (centrale ou périphérique), cutanée ou oculaire chronique. Eviter d'exposer les sujets présentant une atteinte fonctionnelle hépatique sérieuse due notamment à un éthyisme. On pourra effectuer à cette occasion une étude des tests hépatiques.
- Lors des visites ultérieures, pratiquer un examen clinique afin de mettre en évidence une éventuelle atteinte neurologique ou hépatique ainsi que des signes d'irritation cutanée. Les examens complémentaires réalisés lors de l'embauchage pourront être vérifiés périodiquement. Certains médicaments pouvant potentialiser les effets neurologiques, d'une part, et l'exposition à l'éthanol, comme à la plupart des solvants organiques, pouvant être à l'origine de troubles neuropsychiques (irritabilité, mémoire...), d'autre part, il en sera tenu compte au cours de ces visites.
- En cas de projection cutanée, laver immédiatement à grande eau. Retirer les vêtements souillés. Si des signes locaux ou généraux apparaissent, consulter un médecin.

- En cas de projection oculaire, laver immédiatement à l'eau ou au sérum physiologique pendant 15 minutes, puis consulter un spécialiste.
- En cas d'inhalation de fortes concentrations, retirer le sujet de la zone contaminée. S'il est inconscient, le mettre en position latérale de sécurité. Dans tous les cas, le garder au repos et avertir un médecin.
- En cas d'ingestion, si le sujet est parfaitement conscient, tenter de faire vomir, administrer du charbon médical activé et avertir un médecin. Une hospitalisation pourra être décidée pour une surveillance et un traitement symptomatique.

Bibliographie

1. KIRK-OTHMER – Encyclopedia of Chemical Technology, 3^e éd., vol. 9. New York, John Wiley and sons, 1981, pp. 338-380.
2. Encyclopedia of occupational health and safety, 3^e éd., vol. 1. Genève, BIT, 1983, pp. 791-792.
3. Industrial ethyl alcohol – Data sheet D 391. Chicago, National Safety Council, 1981, 3 p.
4. Ethyl alcohol – Information sheet on hazardous materials H 2. *Fire Prevention*, 1972, 95, pp. 15-16.
5. MARSDEN C. – Solvents guide, 2^e éd. Londres, Cleaver Hume Press Ltd, 1963, pp. 234-240.
6. WEISS G. – Hazardous chemicals data book, 2^e éd. Park Ridge, Noyes Data Corp., 1986, p. 471.
7. GRIGNARD V. – Traité de chimie organique, vol. V. Paris, Masson, 1937, pp. 674-681.
8. Sécurité des stockages d'alcool. *Face au Risque*, 1980, 159, pp. 27-31.
9. NIOSH manual of analytical methods, 3^e éd., vol. 1. Cincinnati, DHHS, 1984, méthode 1400.
10. Norme NF X 43-258 – Qualité de l'air. Echantillonnage et analyse de polluants gazeux sur gel de silice – Prélèvement par pompage. Paris, AFNOR, 1987.
11. CLAYTON G.D., CLAYTON F.E. – Patty's industrial hygiene and toxicology, 3^e éd., vol. IIC. New York, John Wiley and sons, 1981, pp. 4541-4556.
12. WIMER W.W., RUSSELL J.A., KAPLAN H.L. – Alcohols toxicology. Park Ridge, Noyes Data Corp., 1983, pp. 27-45.
13. BROWNING E. – Toxicity and metabolism of industrial solvents. Amsterdam, Elsevier, 1965, pp. 324-331.
14. Registry of toxic effects of chemical substances, édition 1985-86, vol. 3. Cincinnati, DHHS (NIOSH), pp. 2321-2322.
15. Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices, 5^e éd. Cincinnati, ACGIH, 1986, p. 242.
16. GRANT M.W. – Toxicology of the eye. Springfield, Charles C. Thomas, 1974, pp. 467-472.
17. HILLEMANT B. et coll. – L'éthanol ou alcool éthylique. Paris, Encyclopédie médico-chirurgicale, Intoxications, 7-1987, 16047, A²⁰, 10 p.
18. BISMUTH C. et coll. – Toxicologie clinique, 4^e éd. Paris, Flammarion Médecine-Sciences, 1987, pp. 624-629.
19. HILLS B.W., VENABLE H.L. – The interaction of ethyl alcohol and industrial chemicals. *American Journal of Industrial Medicine*, 1982, 3, pp. 321-333.
20. WILCOSKY T.C., TYROLER H.A. – Mortality from heart diseases among workers exposed to solvents. *Journal of Occupational Medicine*, 1983, 25, pp. 879-885.
21. Cuves et réservoirs – Recommandation CNAM R 276. INRS.

Annexe 5 : Risques liés à l'utilisation de lampes à rayonnement ultraviolet

Risque spécifique

INRS

ND 2074-170-98

49

Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail - N° 170, 1^{er} trimestre 1998

→ A. Barlier-Salsi, S. Salsi,
A. Klingler, service Physiologie envi-
ronnementale, Centre de recherche
de l'INRS, Nancy

Lampes à rayonnement ultraviolet

Quantification des risques associés à leur utilisation

RISKS ASSOCIATED WITH THE USE OF ULTRAVIOLET LAMPS

The aim of the study was to quantify the risk associated with the use of different types of ultraviolet lamps and to define the limits in which they should be used. For this purpose, the spectral irradiance of 30 of these lamps was measured between 200 and 400 nm. Maximum durations of daily exposure were determined for different distances from radiation source. Most lamps proved to be potentially dangerous, making it necessary to wear protective equipment, especially with sources emitting in the UVB and UVC range (200-315 nm). With the other lamps, it is essential not to exceed the daily exposure duration limits.

• optical radiation • ultraviolet radiation • UV lamp • skin • eye • lesion

Cette étude avait pour objectifs de quantifier les risques associés à l'utilisation de lampes à rayonnement ultraviolet et de définir leurs limites d'emploi. A cette fin, l'éclairement énergétique spectrique de 30 de ces lampes a été mesuré entre 200 et 400 nm. Les durées maximales d'exposition journalières ont été déterminées pour différentes distances d'utilisation. Les résultats montrent que la majorité des lampes est potentiellement dangereuse et que le port de dispositifs de protection est nécessaire, plus spécialement avec les sources émettant dans l'UVB et C (200-315 nm). Avec les autres lampes, il est indispensable de ne pas dépasser les durées d'exposition journalières.

• rayonnement optique • rayonnement ultraviolet • lampe UV • peau • œil • lésion

Le rayonnement ultraviolet (UV) est un rayonnement optique dont le domaine spectral s'étend de 100 à 400 nm. La CIE (Commission internationale de l'éclairage) distingue trois catégories d'ultraviolets : les UVA (315-400 nm), les UVB (280-315 nm) et les UVC (100-280 nm) [1].

Le soleil est pratiquement la seule source naturelle de rayonnement ultraviolet; les ultraviolets représentent environ 5 % du rayonnement total émis. Il existe en revanche une grande variété de sources artificielles. Selon le type de source, le rayonnement ultraviolet émis est considéré comme parasite lorsqu'il ne contribue pas à l'effet recherché (cas de certaines lampes à usage général, d'arcs de soudage...) ou est alors utilisé pour ses effets directs. Il trouve en effet de nombreuses applications dans l'industrie pour le tirage de plans, la détection de défauts, le séchage des encres, la synthèse chimique, la polymérisation de vernis ou de colles. Le rayonnement UV est aussi très utilisé dans les cabines de bron-

zage artificiel. Dans le domaine médical, les lampes à rayonnement UV sont couramment employées dans le traitement de certaines maladies (psoriasis, eczéma, hyperbilirubinémie...) et pour la désinfection bactérienne.

Si l'exposition de courte durée et à faible dose au rayonnement ultraviolet a des effets bénéfiques pour l'organisme, l'exposition prolongée et/ou à forte dose peut avoir des conséquences pathologiques aiguës ou chroniques qui sont directement liées à la pénétration et à l'absorption de ces rayonnements dans les structures de la peau et de l'œil.

Pour la peau, les effets directs immédiats se manifestent par le classique coup de soleil, qui comporte plusieurs niveaux de gravité depuis le simple érythème jusqu'à des lésions plus importantes comportant douleur, œdèmes de phlyctènes. À long terme, la répétition des lésions actiniques cutanées entraîne des modifications pathologiques

de la peau qui peuvent être à l'origine de lésions précancéreuses ou éventuellement d'authentiques cancers cutanés.

Pour l'œil, les effets immédiats se traduisent par des lésions de la cornée et de la conjonctive (kérato-conjonctivite). Leur symptomatologie est bien connue : impression de sable dans les yeux, larmoiement, œil « rouge ». L'invalidité visuelle peut durer de 6 à 24 heures. A long terme, l'exposition chronique au rayonnement ultraviolet est susceptible d'entraîner une opacification du cristallin (cataracte).

Une revue bibliographique, parue en 1994 [2], donne une description détaillée des effets et des différents mécanismes d'action des ultraviolets sur l'organisme. Elle recense également les différentes situations d'exposition professionnelle aux ultraviolets ainsi que les sources de rayonnement ultraviolet couramment utilisées, mais ne fournit pas les valeurs des niveaux de risque associés à l'utilisation de ces différentes sources.

La présente étude se propose donc de compléter cette synthèse bibliographique,

- en quantifiant les risques présentés par des sources de rayonnement ultraviolet utilisées dans différents secteurs d'activité,
- en définissant leurs limites d'emploi.

1. Méthodes et techniques

1.1. Lampes étudiées

Trente lampes à rayonnement ultraviolet de caractéristiques et de puissances différentes ont été étudiées : 3 lampes supra-actiniques, 3 lampes actiniques, 5 lampes dites de lumière noire, 12 lampes pour le bronzage et la photothérapie, 1 lampe fluorescente médicale, 4 lampes germicides, une lampe pour l'art graphique et une lampe pour la photochimie. Leurs caractéristiques et leurs domaines d'utilisation sont donnés dans le *tableau I*.

1.2. Configurations de mesures

Le rayonnement ultraviolet a été mesuré sur une lampe de chaque type. Certains tubes ont également été étudiés dans d'autres configurations, correspondant en particulier au fonctionnement simultané de 2 et 4 lampes de même type.

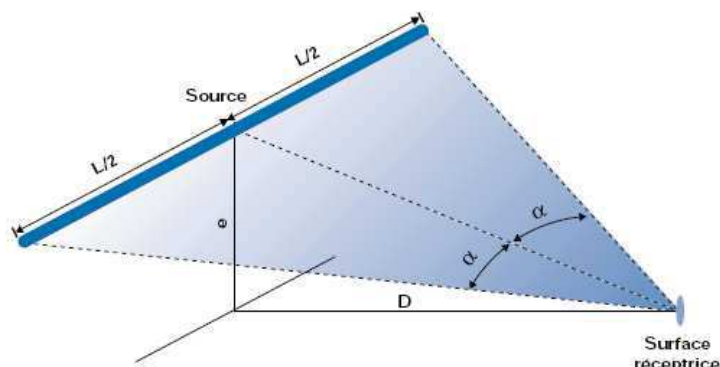


Fig. 1. Configuration des sources linéaires

1.3. Grandeurs mesurées et appareillage

L'éclairement énergétique spectrique E_λ a été relevé entre 200 et 400 nm à l'aide d'un spectroradiomètre Optronic modèle OL750. Cet appareil est équipé d'un double monochromateur à réseaux, de 2 détecteurs (un photomultiplicateur et un détecteur silicium), d'un amplificateur et d'une sphère intégratrice.

Le spectroradiomètre a été étalonné à partir de 2 sources secondaires, elles-mêmes étalonnées par rapport aux références du NIST (National Institute of Standards and Technology). La première source est une lampe au deutérium (précision variant de 3,8 à 5 % selon la longueur d'onde), la seconde, une lampe tungstène halogène (précision variant de 2,6 à 3,1 % selon la longueur d'onde).

1.4. Méthode de mesure et de calcul de l'éclairement énergétique spectrique

L'éclairement énergétique spectrique E_λ a été mesuré à une distance variant de 0,25 à 1,5 m selon les dimensions des lampes. Les distances d'utilisation de ces sources étant très variables, l'éclairement énergétique spectrique a été calculé, comme suit, pour différentes valeurs de la distance d'exposition.

Si $E_\lambda(D)$ est l'éclairement énergétique spectrique à une distance D , $E_\lambda(D_{mes})$ l'éclairement énergétique spectrique à la distance de mesure D_{mes} , $E_\lambda(D)$ a pour expression :

$$E_\lambda(D) = E_\lambda(D_{mes}) \frac{G(D)}{G(D_{mes})} \quad (1)$$

où $G(D)$ et $G(D_{mes})$ sont respectivement les coefficients de configuration de la source à la distance D et à la distance de mesure D_{mes} .

Dans ce calcul, deux coefficients de configuration ont été pris en compte :

- l'un relatif aux sources linéaires [2] (cas des tubes; cf. *tableau I*), qui a pour expression (cf. *fig. 1*) :

$$G(D) = \frac{D}{2(D^2 + e^2)} (2\alpha + \sin 2\alpha) \quad (2)$$

- l'autre correspondant aux sources ponctuelles (cas des autres sources; cf. *tableau I*), qui s'écrit :

$$G(D) = \frac{1}{D^2} \quad (3)$$

1.5. Méthode d'évaluation des risques

Calcul des expositions et valeurs limites d'exposition correspondantes

Toutes conditions égales par ailleurs, la nature et le siège des lésions provoquées par le rayonnement ultraviolet sont essentiellement liés à sa longueur d'onde. L'évaluation des risques associés nécessite donc la détermination des expositions dans différents domaines spectraux. Selon le domaine spectral considéré, il s'agit de l'exposition énergétique (H_{UVA}) ou de l'exposition énergétique efficace (H_{UVeff}). Cette dernière prend en compte l'efficacité relative spectrale du rayonnement ultraviolet sur les yeux et la peau, S_λ .

TABLEAU I

CARACTÉRISTIQUES ET DOMAINES D'UTILISATION DES LAMPES ETUDIÉES

Types de lampe	Repères (puissance)	Caractéristiques	Domaines d'utilisation
Lampes supra-actiniques	A1 (20 W) A2 (40 W) A3 (140 W)	Tubes fluorescents	- tirage de plans, - reproductions photomécaniques, - traitement de l'hyperbilirubinie, - traitements médicaux divers.
Lampes actiniques	B1 (20 W) B2 (40 W) B3 (140 W)	Tubes fluorescents	- tirage de plans, - réacteurs photochimiques, - pièges à insectes.
Lampes lumière noire	C1 (6 W) C2 (18 W) C3 (6 W) C4 (125 W) C5 (125 W)	Tubes fluorescents en verre Ampoule en verre filtrant dit « Blue -Black » Ampoule en verre de Wood	- détection de défauts, - pièges à insectes, - effets spéciaux dans le spectacle, - archéologie, minéralogie, - médecine, biologie.
Lampes pour bronzage et photothérapie	D1 (20 W) D2 (40 W) D3 (40 W) D4 (80 W) D5 (100 W) D6 (40 W) D7 (80 W) D8 (40 W) D9 (80 W) D10 (100 W) D11 (400 W) D12 (300 W)	Tubes fluorescents à émission intense entre 320 et 390 nm Tubes fluorescents à émission intense entre 313 et 370 nm Tubes fluorescents à réflecteur à émission intense entre 313 et 370 nm Tubes fluorescents à réflecteur à émission extrêmement réduite dans l'UVB Lampe quartz aux halogénures métalliques Lampe à vapeur de mercure haute pression	- bronzage artificiel, - traitement des maladies de peau, - insolation de photopolymères, - pièges à insectes, - bronzage artificiel, - traitement des maladies de peau, - process photochimiques. - bronzage artificiel, - traitement des maladies de peau, - bronzage artificiel, - traitement des maladies de peau, - traitements médicaux divers.
Lampes germicides	E1 (6 W) E2 (9 W) E3 (15 W) E4 (115 W)	Lampes quartz à vapeur de mercure basse pression	- désinfection de l'air, - purification de l'eau, - stérilisation (hôpitaux, industrie alimentaire)
Lampe fluorescente médicale	F1 (20 W)	Tube fluorescent à émission intense entre 400 et 500 nm	- traitement de l'hyperbilirubinie, - reprographie.
Lampe pour la photochimie	G1 (125 W)	Brûleur quartz à vapeur de mercure haute pression	- photochimie, - polymérisation de colles et de vernis, - spectrométrie.
Lampes pour arts graphiques	H1 (125 W)	Lampe à vapeur de mercure haute pression	- sérigraphie, - durcissement des laques, - agrandisseur, - éclairage décoratif.

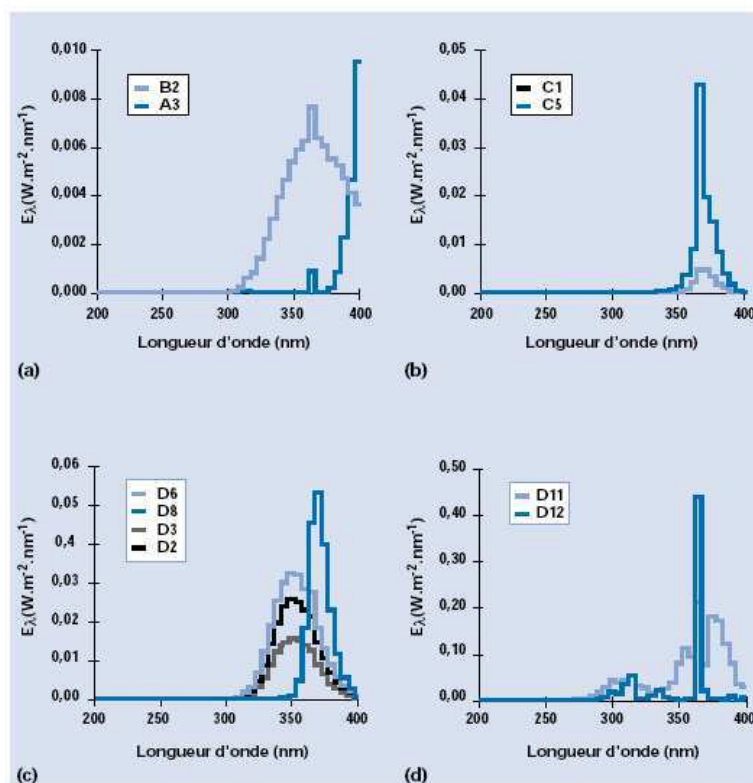


Fig. 2. Répartitions spectrales d'éclairements énergétiques calculées à 1 m des lampes actiniques et supra-actiniques (a), des lampes de lumière noire (b) et des lampes pour le bronzage et la photothérapie (c, d)

TABLEAU II

MÉTHODE DE CALCUL DES NIVEAUX D'EXPOSITION
ET VALEURS LIMITES D'EXPOSITION CORRESPONDANTES

Domaine spectral	Risques	Effets physiologiques	Niveaux d'exposition	Valeurs limites d'exposition
200 à 400 nm	$PEAU_{UVeff}$ $CEIL_{UVeff}$	Peau : érythème, effets cancérogènes Œil : kératites, conjonctivites	$H_{UVeff} = \sum_{200}^{400} E_\lambda \cdot t \cdot S_\lambda \cdot \Delta\lambda$	$VLE_{UVeff} = 30 \text{ J.m}^{-2}$
315 à 400 nm	$CEIL_{UVA}$	Œil : cataracte	$H_{UVA} = \sum_{315}^{400} E_\lambda \cdot t \cdot \Delta\lambda$	$VLE_{UVA} = 10^4 \text{ J.m}^{-2}$

E_λ : Eclairement énergétique spectrique [W.cm⁻².nm⁻¹] - $\Delta\lambda$: largeur de bande [nm].
 S_λ : Efficacité relative spectrale - t : durée d'exposition journalière [s].

Ces différentes expositions sont ensuite comparées aux valeurs limites d'exposition proposées par l'IRPA (International Radiation Protection Association) [4, 5].

La méthode de calcul des expositions, les valeurs limites d'exposition correspondantes ainsi que les risques associés sont présentés dans le *tableau II*.

Calcul des indices de risque

Afin de quantifier les risques présentés par les sources, chaque exposition H_X a été comparée à la valeur limite d'exposition correspondante VLE_X . Pour ce faire, un indice de risque I_X a été défini comme suit :

$$I_x = \frac{H_x}{VLE_x} \quad (4)$$

Ainsi, un indice de risque supérieur à 1 signifie que la source étudiée présente un risque dans le domaine spectral considéré.

Détermination des limites d'emploi des sources

Compte tenu de la diversité des sources étudiées et de leurs différentes conditions d'utilisation, l'indice de risque déterminé dans une situation particulière ne suffit pas à caractériser les risques présentés par ces sources. Il convient donc de calculer pour chaque source, la durée d'exposition journalière maximale admissible en fonction de la distance d'exposition dans chaque domaine spectral. Ainsi, à une distance d'exposition D, la durée d'exposition journalière maximale admissible $t(D)$ a pour expression :

• pour les risques « $PEAU_{UVeff}$ » et « $CEIL_{UVeff}$ » (cf. *tableau II*) :

$$t(D) = \frac{30}{\sum_{200}^{400} E_\lambda(D) S_\lambda \Delta\lambda} \quad (5)$$

• pour le risque « $CEIL_{UVA}$ » (cf. *tableau II*).

$$t(D) = \frac{10^4}{\sum_{315}^{400} E_\lambda(D) \Delta\lambda} \quad (6)$$

2. Résultats

2.1. Eclairement énergétique spectrique

Les répartitions spectrales d'éclairements énergétiques calculées à 1 m des sources étudiées sont représentées aux *figures 2 et 3*. La représentation a été limitée à un

spectre par type de lampe, celui de la lampe 40 W, lorsque cette puissance est disponible. Ces graphiques font apparaître que :

- les lampes repérées D11, D12 (fig. 2d) et G1 (fig. 3d) émettent sur l'ensemble du domaine ultraviolet,
- le spectre d'émission des lampes germicides E1 à E4 (fig. 3a) est pratiquement limité à une raie à 253 nm,
- les autres types de lampes ont une émission maximale dans l'UVA.

La figure 2c montre l'importance du réflecteur incorporé à certains tubes sur l'émission. En effet, à puissance égale (40 W), l'émission maximale ($0,03 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$) du tube à réflecteur D6 est deux fois plus importante que l'émission maximale ($0,015 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$) du tube D3 non équipé de réflecteur.

2.2. Evaluation des risques

Les risques présentés par les sources ont été évalués à l'aide des indices de risque définis par la relation (4). Deux indices de risque ont été calculés :

- l'indice $I_{UV\text{eff}}$ pour quantifier les risques $PEAU_{UV\text{eff}}$ et $CEIL_{UV\text{eff}}$
- et l'indice I_{UVA} pour quantifier le risque $CEIL_{UVA}$ (cf. tableau II). Les indices $I_{UV\text{eff}}$ et I_{UVA} ont été calculés dans la situation où le risque est maximal, c'est-à-dire à la distance d'exposition minimale soit 0,50 m et pour une durée d'exposition journalière maximale, soit 8 heures. La figure 4 représente l'indice I_{UVA} en fonction de l'indice $I_{UV\text{eff}}$ pour l'ensemble des sources étudiées.

Cette représentation des indices de risque permet de définir 4 zones :

- une zone sans risque dans le cadran inférieur gauche,
- une zone de risque maximal, risques $PEAU_{UV\text{eff}}$, $CEIL_{UV\text{eff}}$ et $CEIL_{UVA}$ dans le cadran supérieur droit,
- une zone pour le risque $CEIL_{UVA}$ dans le cadran supérieur gauche et
- une zone pour les risques $PEAU_{UV\text{eff}}$ et $CEIL_{UV\text{eff}}$ dans le cadran inférieur droit.

Ainsi, la lampe fluorescente médicale F1, la lampe de lumière noire en verre filtrant C3 et les lampes supra actiniques de 20 et 40 W, A1 et A2 ne présentent aucun risque. Par contre, la lampe actinique B3, les lampes pour le bronzage et la photothérapie D4, D5, D6, D7, D11 et D12, la lampe pour les arts graphiques G1 et la lampe pour la photochimie H1 présentent tous les risques ($PEAU_{UV\text{eff}}$, $CEIL_{UV\text{eff}}$ et $CEIL_{UVA}$) associés au rayonnement ultraviolet.

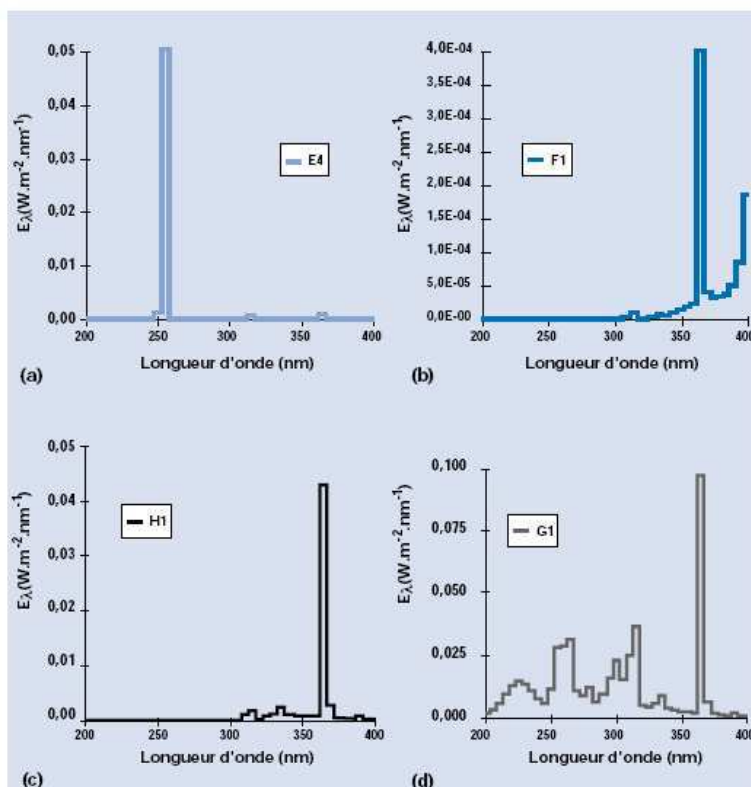


Fig. 3. Répartitions spectrales d'éclairements énergétiques calculées à 1 m des lampes germicides (a), de la lampe fluorescente médicale (b), de la lampe pour les arts graphiques (c) et de la lampe pour la photochimie (d)

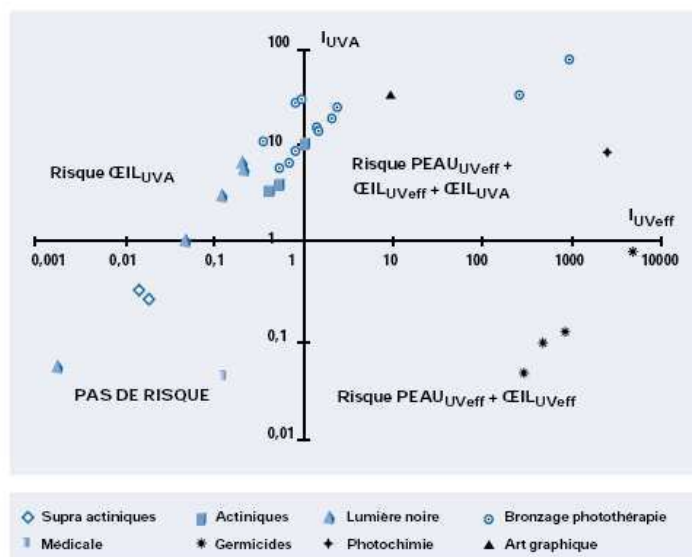


Fig. 4. Indices de risques calculés à 1 m de la source et pour 8 heures d'exposition journalière

Les lampes germicides sont situées dans la zone des risques $PEAU_{UVeff}$ et $CEIL_{UVeff}$ et les autres lampes non citées dans la zone de risque $CEIL_{UVA}$.

2.3. Limites d'emploi des sources

Lorsque les sources présentent des risques dans les conditions décrites précédemment, il importe de déterminer leurs limites d'emploi, exprimées sous la forme de courbes distance - durée d'exposition. Les durées maximales d'exposition journalières ont été calculées à l'aide des relations (5) et (6) pour des distances d'exposition comprises entre 0,5 m et 5 m. Les limites d'emploi des sources relatives aux risques $PEAU_{UVeff}$ et $CEIL_{UVeff}$ sont représentées figure 5 et celles se rapportant au risque $CEIL_{UVA}$ figure 6. Bien que tous les tubes fluorescents pour le bronzage et la photothérapie présentent un risque $CEIL_{UVA}$, la représentation (cf. fig. 6) a été limitée à une courbe par type de tube pour des raisons de clarté.

Risques « $PEAU_{UVeff}$ » et « $CEIL_{UVeff}$ »

Les risques $PEAU_{UVeff}$ et $CEIL_{UVeff}$ (cf. fig. 5) présentés par la lampe pour la photochimie G1, les lampes germicides, E1 à E4 et les lampes D11 et D12 pour le bronzage et la photothérapie sont très élevés. Les durées maximales d'exposition journalières correspondant à une distance d'exposition de 5 m varient de 5 à 180 minutes selon la puissance de ces lampes. Par contre, les durées maximales d'exposition journalière déterminées pour la lampe actinique B3, les tubes fluorescents pour le bronzage et la photothérapie D4 à D7 et la lampe pour les arts graphiques H1 sont comprises entre une heure et 8 heures pour des distances d'exposition inférieures à 1,5 m. Au-delà de cette distance, ces lampes ne présentent plus de risques $PEAU_{UVeff}$ et $CEIL_{UVeff}$.

Risque « $CEIL_{UVA}$ »

Pour des distances d'exposition supérieures à 5 m, les sources étudiées ne présentent pas de risque associé au domaine UVA (cf. fig. 6). Dans les autres conditions d'exposition (distance inférieure à 5 m) il est nécessaire de respecter la durée maximale d'exposition journalière pour travailler sans risque devant ces sources. Ainsi à 0,50 m de la source, les durées maximales d'exposition journalière varient de :

- 1 à 3 heures pour la lampe actinique A3 et les lampes de lumière noire C2, C3 et C4,

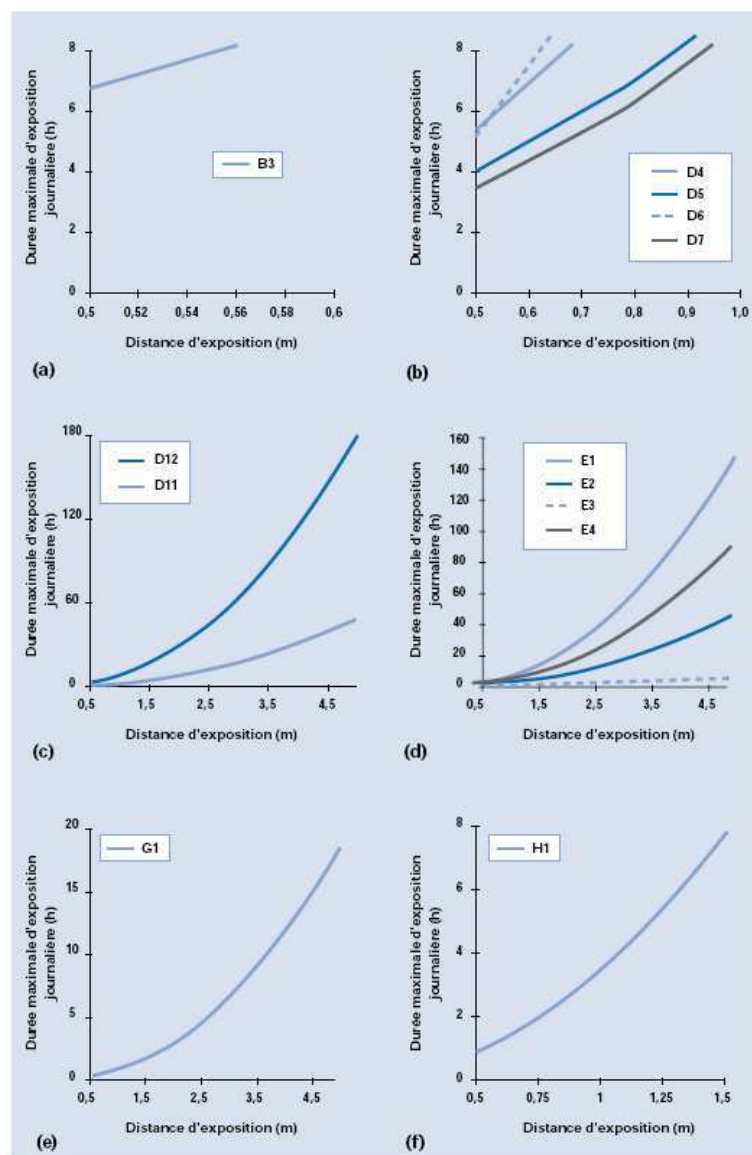


Fig. 5. Limites d'emploi des lampes pour les risques $PEAU_{UVeff}$ et $CEIL_{UVeff}$: (a) lampe actinique, (b) tubes fluorescents pour le bronzage et la photothérapie, (c) autres lampes pour le bronzage et la photothérapie, (d) lampes germicides, (e) lampes pour la photochimie, (f) lampe pour les arts graphiques

- 30 minutes à 1 h 30 pour les tubes fluorescents pour le bronzage et la photothérapie D1 à D10 et la lampe pour les arts graphiques G1,

- et sont inférieures à 30 minutes pour les autres lampes pour le bronzage et la photothérapie, D11 et D12.

Utilisation de lampes montées en batterie

Les résultats présentés ci-dessus correspondent à l'utilisation d'une seule lampe. Or, certains types de lampes comme les lampes actiniques et supra-actiniques ou les lampes pour le bronzage sont rarement utilisées seules ; en effet, elles sont plus souvent montées en batterie de 2, 4 voire 8 lampes. La figure 7 donne un exemple de

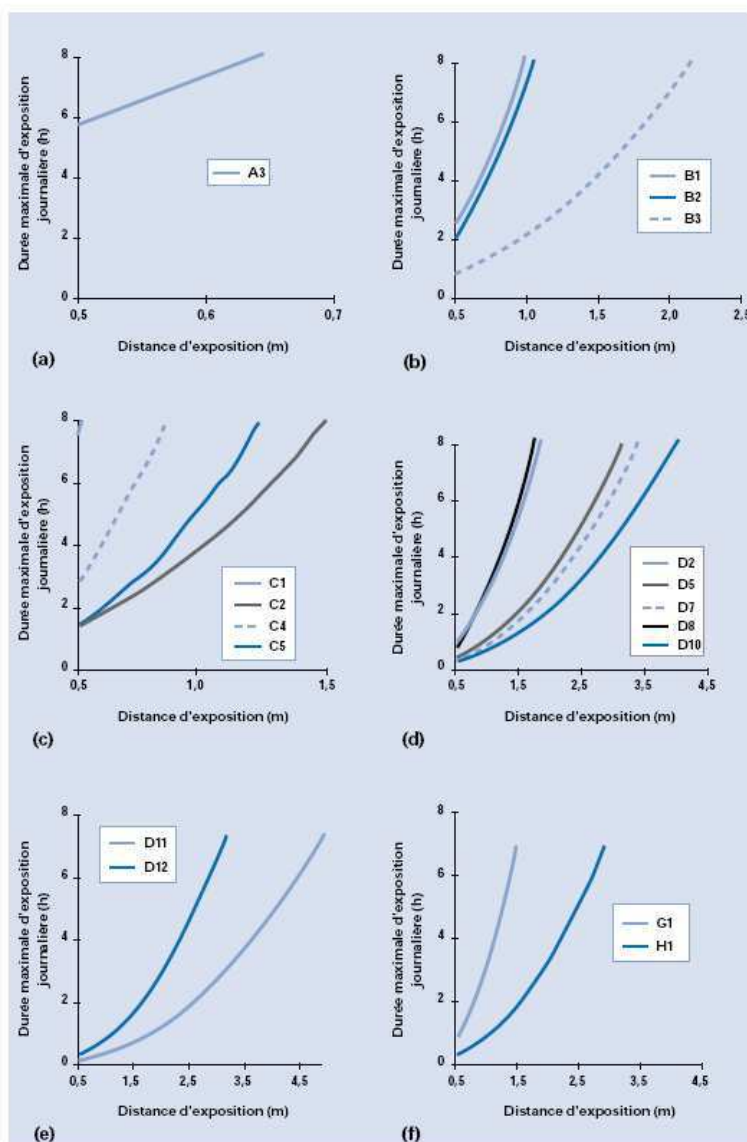


Fig. 6. Limites d'emploi des lampes pour le risque CEIL_{UVA} : (a) lampes supra actiniques, (b) lampes actiniques, (c) lampe de lumière noire, (d) tubes fluorescents pour le bronzage et la photothérapie, (e) lampes pour le bronzage et la photothérapie, (f) lampes pour les arts graphiques et la photochimie

lampes actiniques (B3) montées en batterie. Cette figure permet de comparer les durées maximales d'exposition journalière admissibles en fonction de la distance d'exposition pour 1, 2 et 4 lampes. Ainsi, à 0,50 m, les risques $PEAU_{Uveff}$ et $CEIL_{Uveff}$ quasi inexistantes lors de l'utilisation d'une seule lampe, deviennent tout à fait réels lors de l'utilisation d'une batterie de 4 lampes. La durée maximale d'exposition journalière

qui est de l'ordre de 7 h 30 pour une lampe, est de seulement 1 h 45 pour 4 lampes.

Il est donc impératif d'adapter les résultats présentés aux conditions réelles d'utilisation, à savoir le nombre de lampes en service. Une estimation approximative du risque consiste à diviser la durée maximale d'exposition journalière admissible relative à une lampe, par le nombre de lampes utilisées. Ce calcul est approximatif dans la

mesure où il ne tient pas compte du coefficient de configuration de la source.

Cependant, l'erreur commise ayant pour conséquence de majorer le risque, les durées maximales admissibles estimées sont toujours inférieures aux durées maximales admissibles réelles.

3. Discussion

L'importance du danger, lié à l'utilisation de lampes émettant spécifiquement du rayonnement ultraviolet, varie selon leurs caractéristiques et selon qu'il s'agit d'expositions accidentelles ou d'expositions chroniques. L'exposition accidentelle à des sources intenses de rayonnement ultraviolet se traduit par l'apparition d'érythèmes de la peau et de kérato-conjonctivites. Les effets d'une telle exposition sont immédiats mais restent réversibles. En revanche, la répétition d'érythèmes cutanés à la suite d'expositions chroniques peut à terme être à l'origine de lésions cancéreuses [6]. Lors de toute exposition chronique, l'apparition d'un érythème, même léger, doit constituer une alerte pour l'utilisateur et l'inciter à utiliser un dispositif de protection adéquat afin d'éviter l'apparition de lésions plus graves à long terme.

Compte tenu de leur niveau de rayonnement intense dans le domaine UVB-C, les lampes germicides occasionnent souvent des accidents. Les personnes amenées à travailler à proximité de ces lampes doivent donc porter vêtements et lunettes de protection [7]. Lorsque ces lampes sont utilisées pour la désinfection de locaux, elles ne doivent jamais fonctionner en présence de personnel. De même, les sources utilisées dans les processus industriels comme les lampes actiniques, supra actiniques et les lampes pour la photochimie sont souvent intégrées dans des machines et les utilisateurs ne sont généralement pas exposés au rayonnement direct des lampes.

Les risques consécutifs à l'emploi de lampes pour le bronzage et la photothérapie résultent plutôt d'expositions chroniques. Ces lampes, souvent montées en batterie de 4 ou 8 lampes, sont susceptibles de provoquer des érythèmes légers, juste perceptibles mais dont la répétition peut se révéler dangereuse à long terme. Le personnel employé dans les cabines de bronzage artificiel ou dans les salles de traitement par photothérapie doit être attentif à la durée d'exposition à ces lampes; si ces durées dépassent les durées maximales d'exposition journalières admissibles, le

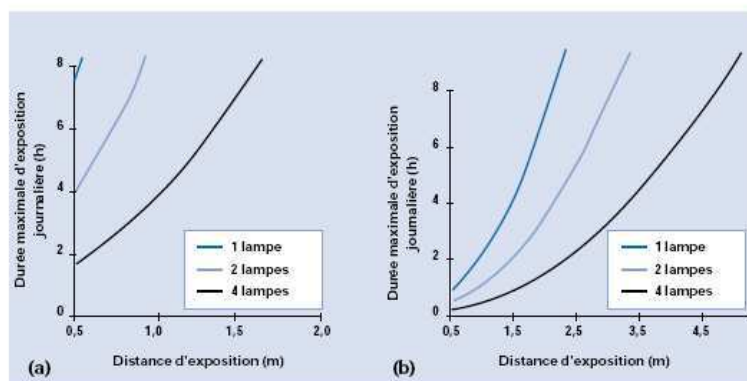


Fig. 7. Limites d'emploi correspondant à 1, 2 et 4 lampes : (a) risque PEAU_{UVeff} + CEIL_{UVeff}, (b) risque CEIL_{UVA}

port de vêtements et de lunettes de protection est nécessaire [8].

L'exposition chronique au rayonnement UVA peut également entraîner une opacification du cristallin (cataracte). Il faut cependant que la source soit située dans l'axe du regard de l'utilisateur pour que les rayons ultraviolets émis soient susceptibles d'atteindre le cristallin. Or, le rayonnement UVA s'accompagne souvent de rayonnement visible qui rend la source éblouissante et déclenche des réflexes d'évitement (réflexe palpébral, détournement du regard...), lesquels sont des moyens de protection.

En revanche, si l'émission est limitée au domaine UVA, le risque est réel et de plus il n'existe pas de signes précurseurs du danger. Parmi les lampes étudiées, seules les lampes dites de lumière noire entrent dans cette catégorie de sources qui émettent très peu de rayonnement visible; dès lors elles présentent des risques associés à l'UVA. La présence de telles lampes dans le champ de vision des utilisateurs est donc à éviter, d'autant que leur rayonnement direct ne présente pas d'intérêt. En effet, dans les applications courantes (détection de défauts, effets spéciaux...) ce sont les propriétés du rayonnement réfléchi par les différents supports qui sont exploitées.

CONCLUSION

Vingt lampes sur les trente étudiées sont susceptibles de présenter des risques liés à l'émission de rayonnement ultraviolet. La nature et le niveau des risques varient selon la répartition spectrale et la puissance des sources mais également selon leurs conditions d'utilisation.

La distance d'exposition, la durée d'exposition journalière et le nombre de lampes en service sont trois facteurs à prendre en compte pour évaluer le risque relatif à une source de rayonnement ultraviolet.

Ainsi, les courbes distances-durées d'exposition journalière maximales admissibles, établies pour chaque type de lampe déterminent leurs limites d'emploi. Si les durées d'exposition journalières dépassent les durées maximales admissibles ainsi déterminées, le port de lunettes et/ou de vêtement de protection s'avère nécessaire.

L'importance du danger dépend également de la nature de l'exposition. Au-delà de l'exposition accidentelle, dont les effets sont immédiats mais réversibles, l'exposition chronique semble à long terme la plus dangereuse.

L'apparition d'un érythème même léger, consécutif à l'emploi de lampes de rayonnement ultraviolet, doit inciter l'utilisateur à se protéger, afin d'éviter l'apparition de lésions plus graves à long terme.

BIBLIOGRAPHIE

1. Vocabulaire international de l'éclairage - Paris, Commission Internationale de l'Eclairage, 1987, document CIE n° 17, 365 p.
2. DYEVE P., MEREAU P. - Effets sur la santé de l'exposition professionnelle aux rayonnements ultraviolets. Documents pour le Médecin du Travail, 1994, 57, pp. 3-10.
3. CNBE - Technique de l'éclairage. Liège, Vaillart-Carmagne, 1974, 480 p.
4. IRPA - Guideline on limits of exposure to ultraviolet radiations of wavelengths between 180 nm and 400 nm. IRPA guidelines on protection against non-ionizing radiations. Oxford, Pergamon Press, 1991.
5. ICNIRP - Guidelines on UV radiation exposure limits. Health Physics, 1996, 71, p. 978.
6. MUKHTAR H., ELMETS C.A. - Photocarcinogenesis : Mechanisms, models and human health implications. Photochemistry and Photobiology, 1996, 63, pp. 355-447.
7. MURRAY W.E. - Ultraviolet radiation exposures in a mycobacteriology laboratory. Health Physics, 1990, 58, pp. 507-510.
8. GIES H.P., ROY C.R., ELLIOT G. - Artificial suntanning : spectral irradiance and hazard evaluation of ultraviolet sources. Health Physics, 1986, 50, pp. 691-703.

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE ET DE SÉCURITÉ - 30, rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14

Tiré à part des Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail, 1^{er} trimestre 1998, n° 170 - ND 2074 - 1200 ex. N° CPPAP 804/AD/PC/DC du 14-03-85. Directeur de la publication : J.-L. MARIE. ISSN 0007-9952 - ISBN 2-7389-0624-9